

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E GESTÃO INDUSTRIAL

*LIGAÇÕES ADESIVAS ENTRE MATERIAIS POLIMÉRICOS
COM E SEM ALTERAÇÃO SUPERFICIAL DOS SUBSTRATOS*

Arnaldo Manuel Guedes Pinto
Mestre em Engenharia Mecânica pela
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação realizada sob a supervisão de

Orientador: Professor Doutor A. P. Monteiro Baptista
Do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Co-Orientador: Professor Doutor A. Gonçalves de Magalhães
Do Departamento de Engenharia Mecânica
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Porto, Julho de 2007

Dissertação submetida para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Mecânica

Às minhas filhas Cláudia e Patrícia

RESUMO

A utilização de juntas coladas em aplicações industriais tem vindo a aumentar nos últimos anos, em detrimento dos métodos tradicionais de ligação tais como a soldadura, brasagem, e ligações aparafusadas e rebitadas. O polietileno (PE) e o polipropileno (PP) são muito utilizados nas mais diversas aplicações devido às suas propriedades e ao seu baixo custo. Contudo, estes materiais são muito difíceis de colar porque apresentam superfícies quimicamente inertes e com uma energia de superfície particularmente baixa, sendo a contribuição polar insignificante ou nula.

Até muito recentemente, as ligações adesivas estruturais com substratos destes materiais necessitavam de uma apropriada preparação das superfícies para melhorar as suas propriedades de adesão. De facto, uma abordagem possível para colar poliolefinas passa por realizar uma apropriada preparação das superfícies de forma a melhorar as suas propriedades de adesão. Os pré-tratamentos mais frequentes são os tratamentos por descarga de Corona, chama, plasma e por aplicação de primários. Outra abordagem possível é utilizar adesivos especialmente desenvolvidos para colar estes materiais e que não exigem preparação especial das superfícies.

Na primeira fase do trabalho experimental pretendeu-se utilizar a tecnologia dos revestimentos para melhorar a ligação adesiva de juntas de sobreposição simples, com aderentes de PP ou PE, utilizando um adesivo epóxico de elevada resistência. O revestimento, que neste caso consistiu no pré-tratamento das superfícies a colar, foi realizado por *sputtering*, com deposição de titânio. Sem pré-tratamento das superfícies a resistência ao corte da ligação foi bastante baixa e a rotura ocorreu sempre pela interface adesivo/aderente. Com as superfícies a colar previamente revestidas com titânio a resistência da ligação foi significativamente melhorada e, neste caso, a rotura ocorreu pelo aderente. Os resultados obtidos apresentaram-se bastante promissores. Contudo, a realização do revestimento por *sputtering* torna o processo bastante mais lento e dispendioso.

Numa fase posterior pretendeu-se estudar a ligação adesiva com substratos de PP e PE mas sem qualquer preparação especial das superfícies. Para este efeito foram seleccionados adesivos acrílicos recentemente desenvolvidos pela indústria para colar estes materiais nas condições anteriormente referidas. Realizaram-se diversos tipos de ensaios para avaliar determinadas propriedades dos adesivos e para estudar o comportamento mecânico de juntas adesivas. Estudou-se também a ligação adesiva envolvendo outros materiais como, por exemplo, o alumínio e compósitos. Este trabalho envolveu também uma componente de simulação numérica por elementos finitos utilizando dois modelos de dano.

ABSTRACT

The use of adhesive joints in industrial applications has been increasing in the last years, substituting traditional processes of joining materials, such as welding, brazing, bolted and riveted joints. Polypropylene (PP) and polyethylene (PE) are used in several applications due to their properties and low costs. However, these materials are very difficult to bond because of their chemically inert surfaces and particularly low surface energy, with insignificant or null polar contribution.

Until very recently, structural adhesive joints with these kinds of substrates required an appropriate surface preparation to improve their adhesive properties. In fact, one approach to deal with bonding of polyolefines consists on the surface preparation to improve their adhesive properties. Corona discharge, flame, plasma and primary application are the most frequent pre-treatments. Another possible approach is the use of adhesives specially developed to bond these materials, which do not require special surface preparation.

In the first part of the experimental work, coatings technology was used to improve the adhesive bonding of single overlap joints, with PP or PE adherents, using a high strength epoxy adhesive. The pre-treatment of the bonding surfaces, which consisted on a coating, was done by sputtering, with titanium deposition. Without the pre-treatment, the shear strength of the joints was very low, and the failure always occurred by the adhesive/adherent interface. Coating the surfaces with titanium prior to bonding improved significantly the joints strength and, in this case, the failure occurred by the adherend. The results obtained were very promising. Nevertheless, sputtering coating makes the process much slower and expensive.

Finally, the adhesive bonding of single lap joints with PP and PE substrates was studied, but without any special surface preparation. In order accomplish this task, acrylic adhesives recently developed by the industry were used to join these materials. Different kinds of tests were performed to evaluate several adhesive properties, and to study the mechanical behaviour of the adhesive joints. Adhesive joints using other materials as adherends, such as aluminum or composites, were also studied. This work also addressed the numerical simulation by finite elements of the bonded joints, using two damage models.

RESUME

L'utilisation de liaisons adhésives en applications industrielles a augmentée au cours des dernières années, remplaçant les processus traditionnelles d'union (soudées, brasées, vissées ou rivetées). Le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) sont utilisés dans plusieurs applications en raison de leurs propriétés et des coûts modiques. Toutefois, les liaisons adhésifs avec ces matériaux sont très difficiles à effectuer en raison de leurs surfaces chimiquement inertes et basse énergie superficielle, avec contribution polaire négligeable ou nulle.

Jusqu'à très récemment, les liaisons adhésives structurales avec ces types de matériaux avaient besoin d'une préparation de surface appropriée pour améliorer leurs propriétés d'adhésion. En effet, une approche possible pour le collage de polyoléfines passe par la réalisation d'une préparation appropriée des surfaces à fin d'améliorer leurs propriétés d'adhésion. Une autre approche possible est l'utilisation d'adhésifs spécialement développés pour coller ces matériaux, lesquels ne demandent aucune préparation de surface.

Dans la première partie du travail expérimental on a voulu utiliser la technologie des revêtements pour améliorer la connexion des joints adhésifs de superposition simple, avec des substrats en PP ou PE, au moyen d'un adhésif époxyde d'haute résistance. Le revêtement en titane a été réalisé par pulvérisation cathodique (*sputtering*). À l'absence de prétraitement la résistance de la connexion a été très faible et la rupture s'est produite toujours dans l'interface adhésif/substrat. Avec les surfaces à coller préalablement revêtues de titane, la résistance du lien a été sensiblement améliorée et, dans ces cas, la rupture s'est produite dans le substrat. Les résultats présentés sont très prometteurs. Toutefois, l'achèvement du revêtement rend le processus très lent et coûteux.

À un stade ultérieur, on a décidé d'étudier le joint adhésif avec des substrats en PP et PE mais sans aucune préparation spéciale des surfaces. À cette fin, on a sélectionné des adhésifs acryliques récemment mis au point par l'industrie des colles. On a fait différents types d'essais pour évaluer certaines propriétés des adhésifs et pour étudier le comportement mécanique des joints adhésifs. On a également étudié la liaison adhésive où interviennent d'autres matériaux tels que l'aluminium et des composites. Ce travail a également compris la simulation numérique par des éléments finis avec l'utilisation de deux modèles d'endommagement.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar o meu mais vivo agradecimento a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho. No entanto, devo especial referência às seguintes individualidades e instituições:

Começo por agradecer aos Professores Doutores António Paulo Monteiro Baptista e António Gonçalves de Magalhães, meus orientador e co-orientador, respectivamente, pela oportunidade que me concederam e pela orientação e compreensão durante a realização deste trabalho. Devo também agradecer a confiança em mim depositada, o apoio técnico, as condições materiais concedidas e o incentivo dado, principalmente nos momentos em que o êxito deste trabalho esteve em causa.

Ao Eng. Raul Campilho pela preciosa ajuda e apoio na parte da simulação numérica, na realização de ensaios experimentais e na revisão do texto. Não menos importante foi a paciência e disponibilidade com que me escutou e ajudou na realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Lucas da Silva pelos ensinamentos e a disponibilização de equipamentos que se revelaram fundamentais para a parte experimental do trabalho.

Ao Eng. R. M. Fazenda da Silva pela ajuda no projecto e fabrico das ferramentas necessárias para os ensaios realizados segundo as normas ASTM D3163 e ASTM D4501.

Ao Professor Doutor Francisco Gomes da Silva pela ajuda na revisão do texto e apoio durante a realização do trabalho, nomeadamente na realização dos revestimentos.

Ao Professor Doutor Marcelo Moura pela ajuda prestada na área dos elementos finitos.

Ao Professor Doutor José Chousal pela sua contribuição na análise de imagem por correlação.

À Eng.^a Marina Sousa, Eng.^o Rui Barral e ao Professor Doutor Rui Silva, do Departamento de Física do Instituto Superior de Engenharia do Porto, pela colaboração prestada na realização de revestimentos de titânio sobre substratos poliméricos.

Às Professoras Doutoradas Teresa Vieira e Ana Paula Piedade da Universidade de Coimbra, pela disponibilidade demonstrada para a realização de revestimentos por *sputtering* sobre substratos de polietileno e polipropileno.

Ao Laboratório de Ensaios Tecnológico (LET) da FEUP pela assistência técnica prestada na realização de diversos ensaios, particularmente ao Eng. Rui Martins da Silva e Eng. Miguel Figueiredo.

Ao Eng.º Filipe Chaves e ao Eng.º Pedro Neves pela ajuda na realização de provetes de adesivo, dos ensaios DCB, TAST e Arcan.

Às oficinas de mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), pela maquinaria dos provetes de adesivo.

À Universidade do Minho, Departamento de Engenharia de Polímeros, pela utilização de equipamentos de microscopia e aos Engenheiros João Velosa e Maurício Malheiro na determinação da temperatura de transição vítrea.

À unidade de materiais compósitos (CEMACOM) do Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI) em particular ao Eng. Paulo Nóvoa, pelo apoio técnico na realização de diversos ensaios apresentados neste trabalho.

À unidade de fundição e novas tecnologias (CETECOF) do INEGI por permitir a granalhagem dos provetes usados nos ensaios DCB e TAST.

À unidade de Tribologia e Manutenção Industrial (CETTRIB) do INEGI pela ajuda na operação do sistema Hommelwerke T4000.

Ao Professor Doutor Carlos Sá de Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), pela colaboração no estudo efectuado no microscópio electrónico de varrimento.

Às oficinas de Mecânica do ISEP em particular ao Eng. Cabral e Eng. Rui Neves pela ajuda na maquinaria dos provetes de polietileno e polipropileno.

Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), onde sou docente do Departamento de Engenharia Mecânica, pela oportunidade que me concedeu para realizar este trabalho. Ao Departamento de Engenharia Mecânica agradeço a dispensa de serviço docente ao abrigo do PRODEP III.

Às Professoras Doutoras Olga Paiva e Cármen Lobo do Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP, responsáveis pelo grupo disciplinar a que pertenço, pela compreensão demonstrada na distribuição de serviço e pelo interesse e incentivo demonstrado ao longo de todo o trabalho.

À Eng^a Sónia Carla Mendes e à minha esposa, Dr^a Isabel Mendes Pinto pelo contributo no tratamento e revisão do texto e, não menos importante, pela motivação que me incutiram.

À minha família pela privação de convívio que lhes causei.

A todos os meus colegas que me apoiaram durante a realização deste trabalho e que por vezes suportaram a minha falta de disponibilidade e o meu mau humor.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	iii
Résumé	v
Agradecimentos	vii
Índice	ix
Índice de tabelas	xiv
Índice de figuras	xvi
Glossário	xxiii
Notação principal	xxvii
Abreviaturas	xxviii
Capítulo 1 Objectivos e organização da dissertação	1
Capítulo 2 Introdução	5
Capítulo 3 Fundamentos da adesão	11
3.1 Introdução	11
3.2 Adesão e adesivos	11
3.3 Forças de adesão	12
3.4 Contacto interfacial	16
3.5 Teorias da adesão	22
Capítulo 4 Preparação de superfícies poliméricas	27
4.1 Introdução	27
4.2 Descarga de Corona	28
4.3 Tratamento por chama	29
4.4 Tratamento por plasma	29
4.5 Revestimento de polímeros	31
4.6 Outros métodos	37
Capítulo 5 Adesivos	39
5.1 Introdução. Desenvolvimento dos adesivos	39
5.2 Classificação dos adesivos	42
5.2.1 Introdução	42
5.2.2 Classificação segundo a estrutura molecular	42
5.2.3 Classificação segundo a origem	44
5.2.4 Classificação segundo o processo de endurecimento	44

5.2.5	Classificação em função da durabilidade	45
5.2.6	Classificação em função do material a colar	45
5.2.7	Classificação segundo o seu modo de apresentação	45
5.2.8	Classificação segundo o seu desempenho	46
5.3	Tipos de adesivos	49
5.3.1	Adesivos de epóxico	49
5.3.2	Adesivos fenólicos	51
5.3.3	Adesivos acrílicos	52
5.3.4	Adesivos à base de resorcinol-formol	53
5.3.5	Adesivos de poliimida e adesivos de bismaleimida	53
5.3.6	Adesivos de poliuretano	54
5.3.7	Adesivos à base de borrachas	54
5.3.8	Adesivos de poliéster	55
5.3.9	Adesivos termofusíveis (<i>hot-melt</i>)	55
5.3.10	Adesivos poliacetato de vinilo (PVA)	55
5.3.11	Adesivos sensíveis à pressão	56
5.3.12	Adesivos proteicos	56
Capítulo 6	Juntas adesivas	59
6.1	Introdução	59
6.2	Esforços numa ligação adesiva	59
6.3	Tipos de juntas	63
6.4	Modos de rotura	64
6.5	Considerações sobre o projecto de juntas adesivas	66
Capítulo 7	Materiais seleccionados	67
7.1	Introdução	67
7.2	Substratos	68
7.2.1	Polietileno e polipropileno	68
7.2.2	Compósitos	76
7.2.3	Alumínio e ligas de alumínio	82
7.3	Adesivos	85
7.4	Revestimento	88
Capítulo 8	Análise numérica	89
8.1	Introdução	89
8.2	Modelos de dano	93
8.2.1	Modelo de dano triangular	93
8.2.2	Modelo de dano trapezoidal	96
8.3	Simulação de juntas de sobreposição simples (JSS's) e juntas <i>block shear</i>	100
8.3.1	Introdução	100
8.3.2	Condições da simulação numérica da JSS	100
8.3.3	Condições da simulação numérica da junta <i>block shear</i>	104
8.3.4	Propriedades mecânicas usadas na simulação	106
8.3.5	Análise de tensões em JSS's segundo o modelo triangular	109
8.3.6	Análise de tensões em JSS's segundo o modelo trapezoidal	113
8.3.7	Análise de tensões em juntas <i>block shear</i> segundo o modelo triangular	117
8.3.8	Análise de tensões em juntas <i>block shear</i> segundo o modelo trapezoidal	121
8.3.9	Simulação da rotura em JSS's segundo o modelo triangular	124
8.3.10	Simulação da rotura em JSS's segundo o modelo trapezoidal	125
8.3.11	Simulação da rotura em juntas <i>block shear</i> segundo o modelo triangular	126

8.3.12	Simulação da rotura em juntas <i>block shear</i> segundo o modelo trapezoidal	128
8.3.13	Aplicação do modelo trapezoidal para diferentes combinações de substratos	129
8.3.14	Conclusões	132
Capítulo 9	Juntas de sobreposição simples com substratos de PE e PP e adesivo epóxico	133
9.1	Introdução	133
9.2	Substratos	133
9.3	Preparação das superfícies	134
9.3.1	Abrasão manual	134
9.3.2	Revestimento das superfícies com titânio	137
9.4	Fabrico das juntas e condições de ensaio	140
9.5	Resultados	142
9.6	Conclusões	146
Capítulo 10	Propriedades dos adesivos acrílicos	149
10.1	Introdução	149
10.2	Ensaio de tracção	150
10.2.1	Introdução	150
10.2.2	Provetes	152
10.2.3	Condições e procedimentos dos ensaios	156
10.2.4	Resultados	157
10.2.5	Conclusões	161
10.3	Ensaio de corte	163
10.3.1	Introdução	163
10.3.2	Ensaio de borboleta ou <i>Notched plate shear method</i> (Arcan)	165
10.3.2.1	Introdução	165
10.3.2.2	Fabricação dos provetes	166
10.3.2.3	Condições e procedimentos dos ensaios	169
10.3.2.4	Resultados	170
10.3.2.5	Conclusões	173
10.3.3	<i>Thick Adherend Shear Test</i> , TAST	174
10.3.3.1	Introdução	174
10.3.3.2	Provetes	175
10.3.3.3	Condições e procedimentos dos ensaios	178
10.3.3.4	Resultados	180
10.3.3.5	Conclusões	183
10.4	Ensaio <i>Double Cantilever Beam</i> (DCB)	185
10.4.1	Introdução	185
10.4.2	Provetes	186
10.4.3	Condições e procedimento dos ensaios	189
10.4.4	Resultados	190
10.4.5	Conclusões	194
10.5	Determinação da temperatura de transição vítrea	195
10.5.1	Introdução	195
10.5.1.1	Análise termogravimétrica (TGA)	197
10.5.1.2	Análise térmica diferencial (DTA)	198
10.5.1.3	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	200
10.5.1.4	Análise termomecânica (TMA)	206
10.5.1.5	Análise dinâmico-mecânica ou termodinâmico-mecânica (DMA ou DMTA)	206
10.5.1.6	Factores que influenciam a temperatura de transição vítrea	209

10.5.2 Materiais e métodos.....	211
10.5.2.1 Análise DMTA.....	211
10.5.2.2 Análise DSC.....	212
10.5.3 Resultados.....	213
10.5.3.1 Análise DMTA.....	214
10.5.3.2 Análise DSC.....	216
10.5.4 Conclusões.....	219
Capítulo 11 Ensaio de JSS's e juntas <i>block shear</i> com substratos de PE e PP.....	221
11.1 Introdução	221
11.2 Preparação das superfícies	221
11.3 Condições e procedimentos de ensaio	222
11.4 Condições de temperatura e humidade	225
11.5 Resultados.....	226
11.6 Conclusões	230
Capítulo 12 Ensaio de JSS's de PE com PE e com outros materiais.....	231
12.1 Introdução	231
12.2 Condições dos ensaios e da simulação numérica.....	232
12.3 Efeito da preparação superficial.....	233
12.3.1 Resultados.....	234
12.3.2 Conclusões.....	240
12.4 Efeito da rigidez da junta	241
12.4.1 Resultados.....	241
12.4.2 Conclusões.....	246
Capítulo 13 Conclusões gerais	249
Capítulo 14 Sugestões para trabalhos futuros	255
Bibliografia.....	257
Anexos.....	279
Anexo 1 Preparação superficial em função do tipo de material.....	281
Anexo 2 Ficha técnica do PE e do PP	291
Anexo 3 Adesivo Araldite® 420 A/B (vântico).....	293
Anexo 4 Adesivo 3M®-DP8005	299
Anexo 5 Adesivo Loctite® 3030.....	309
Anexo 6 Adesivo Ceys®	313
Anexo 7 Desmoldante Loctite FREKOTE® 770-NC	315
Anexo 8 Ferramenta: Juntas de sobreposição Simples	317
Anexo 9 Ferramenta (Guilhotina) para os ensaios <i>Block Shear</i>	331

Anexo 10 Provetes DCB: Parâmetros de rugosidade.....	337
------------------------------------------------------	-----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Tipos de ligações e energias de ligação (adaptação a partir das ref's. [3] e [5]).	12
Tabela 3.2 – Tensão de superfície crítica para vários materiais [3].	21
Tabela 3.3 – Energia de arrancamento quando um adesivo epóxico é removido de uma chapa de cobre em função da rugosidade da superfície [22].	24
Tabela 4.1 – Parâmetros da energia de superfície para diversas superfícies sólidas [8].	28
Tabela 4.2 – Materiais depositados, técnicas de deposição e pré-tratamentos utilizados em polímeros.	35
Tabela 5.1 – Desenvolvimento histórico dos adesivos e vedantes [122].	40
Tabela 5.2 – Propriedades dos materiais poliméricos [123].	43
Tabela 5.3 – Classificação dos adesivos segundo o desempenho [124].	46
Tabela 5.4 – Adesivos estruturais e suas formas físicas no estado não curado [8].	47
Tabela 5.5 – Propriedades dos adesivos estruturais [123].	48
Tabela 5.6 – Adesivos e suas aplicações [123].	57
Tabela 7.1 – Algumas propriedades dos polietilenos de baixa e alta densidade e do polipropileno [4].	72
Tabela 7.2 – Propriedades mecânicas dos substratos de PE e PP (fornecidas pelo fabricante).	72
Tabela 7.3 – Tensão máxima do PE e PP obtida experimentalmente em função da direcção do provete.	74
Tabela 7.4 – Propriedades mecânicas do PE e do PP obtidas experimentalmente.	75
Tabela 7.5 – Propriedades do adesivo Araldite® 420 A/B [188].	86
Tabela 7.6 – Propriedades dos adesivos acrílicos (fornecidas pelo fabricante).	87
Tabela 8.1 – Dimensões dos substratos utilizados nas juntas JSS's para cada combinação de substratos (dimensões em mm).	101
Tabela 8.2 – Propriedades mecânicas do adesivo 3M® DP-8005.	106
Tabela 8.3 – Propriedades mecânicas do polietileno.	107
Tabela 8.4 – Propriedades mecânicas do polipropileno.	107
Tabela 8.5 – Propriedades elásticas de uma camada de carbono-epóxico [128, 167].	108
Tabela 8.6 – Propriedades coesivas para a camada de adesivo em modos puros I e II.	109
Tabela 9.1 – Diferentes preparações superficiais e respectivas designações.	134
Tabela 9.2 – Rugosidade média (Ra) dos substratos com e sem lixagem.	135
Tabela 9.3 – Condições de deposição do revestimento de Ti.	138
Tabela 9.4 – Rugosidade média (Ra) dos substratos após revestimento a Ti.	139
Tabela 9.5 – Espessura do revestimento de Ti em função do tempo de deposição e polarização.	139
Tabela 9.6 – Designação das juntas com substratos previamente revestidos com Ti.	144
Tabela 10.1 – Ensaio segundo as normas ASTM para determinar as propriedades à tracção e outras de adesivos ou de ligações adesivas.	150
Tabela 10.2 – Propriedades à tracção do adesivo 3M® DP-8005.	158
Tabela 10.3 – Ensaio segundo as normas ASTM para determinar as propriedades ao corte de ligações adesivas.	163
Tabela 10.4 – Valores médios de $\tau_{\text{máx}}$ e G e respectivos desvios padrão obtidos em ensaios Arcan dos adesivos 3M® DP-8005 e Loctite® 3030.	173
Tabela 10.5 – Valores médios de G e respectivos desvios padrão pelos dois métodos de medição de deslocamentos considerados: extensometria resistiva e óptica.	183
Tabela 10.6 – Valores médios de G_{Ic} e desvios padrão (em J/mm ²) para as condições B e C.	193
Tabela 10.7 – Temperaturas de transição vítrea e de fusão para alguns polímeros [6].	196
Tabela 10.8 – Designação dos provetes ou amostras utilizados na determinação da T_g .	213
Tabela 10.9 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo 3M® DP-8005 obtidas por DMTA.	214
Tabela 10.10 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo Loctite® 3030 obtidas por DMTA.	216

Tabela 10.11 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo 3M [®] DP-8005 obtidas por DSC.	217
Tabela 10.12 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo Loctite [®] 3030 obtidas por DSC.	218
Tabela 10.13 – T_g média obtida por DMTA e DSC para os adesivos 3M [®] DP-8005 e Loctite [®] 3030.	218
Tabela 11.1 – Tabela resumo dos resultados obtidos com os dois métodos de ensaio.	225
Tabela 12.1 – Modos de rotura observados em função da preparação superficial.	237
Tabela 0.1 – Preparação de superfícies de termoplásticos [320].	281
Tabela 0.2 – Preparação de superfícies de termoendurecíveis [320].	283
Tabela 0.3 – Preparação de superfícies de elastómeros [320].	283
Tabela 0.4 – Preparação de superfícies do carbono e de compósitos de matriz polimérica [320].	284
Tabela 0.5 – Preparação de superfície de metais [320].	285
Tabela 0.6 – Preparação de superfície de cerâmicos, vidro, etc. [320].	289
Tabela 0.7 – Preparação de superfície de materiais de construção [320].	289

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 0.1 – Junta de sobreposição simples com filete de adesivo.	xxiii
Figura 0.2 – Junta adesiva com indicação das interfases e interfaces.	xxiv
Figura 2.1 – Distribuição da tensão em juntas soldadas, rebitadas e coladas.	6
Figura 2.2 – Representação esquemática de diversos tópicos associados às ligações adesivas.	9
Figura 3.1 – Comparação das energias e das distâncias de ligação [3].	12
Figura 3.2 – Forças de ligação em função das distâncias interatómicas e intermoleculares.	15
Figura 3.3 – Forças actuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.	16
Figura 3.4 – Ângulo de contacto e componentes da tensão superficial.	17
Figura 3.5 – Espalhamento de um epóxico sobre superfícies sólidas com tensões superficiais críticas diferentes [8].	21
Figura 3.6 – Esquema da formação de uma ligação adesiva por transferência de carga do material electropositivo para um material electronegativo.	22
Figura 3.7 – Esquema da formação de uma ligação por difusão.	23
Figura 4.1 – JSS com substratos revestidos na zona de colagem.	31
Figura 4.2 – Esquema do método de revestimento por sputtering [60].	32
Figura 5.1 – Efeito da temperatura na resistência de adesivos de epóxico e adesivos fenólicos modificados (substratos de alumínio) [122].	52
Figura 6.1 – Esforço de tracção (a) e compressão (b).	60
Figura 6.2 – Distribuição da tensão de tracção e de compressão.	60
Figura 6.3 – Esforço de corte.	61
Figura 6.4 – Distribuição da tensão de corte.	61
Figura 6.5 – Efeito do comprimento e da largura de sobreposição na resistência ao corte.	61
Figura 6.6 – Esforços de clivagem (a) e de arrancamento (b).	62
Figura 6.7 – Distribuição das tensões de clivagem e de arrancamento.	62
Figura 6.8 – Alguns tipos de juntas adesivas usadas na engenharia [28].	63
Figura 6.9 – Representação esquemática da flexão dos aderentes e das tensões normais resultantes nas extremidades da sobreposição: (a) junta antes da deformação, (b) excentricidade da carga, (c) momento flector, (d) deformação final da junta [177].	64
Figura 6.10 – Junta de ressalto (<i>joggle lap joint</i>).	64
Figura 6.11 – Modos de rotura em juntas adesivas.	65
Figura 7.1 – <i>Front-end</i> do VW Pólo com o reforço metálico colado (a vermelho) [185].	67
Figura 7.2 – Ligações covalentes da molécula de etileno.	68
Figura 7.3 – Estrutura das ligações covalentes de uma molécula activada de etileno.	68
Figura 7.4 – Reacção geral da polimerização em cadeia do monómero etileno em polietileno.	69
Figura 7.5 – Estrutura das cadeias dos diferentes tipos de polietileno: (a) de alta densidade, (b) de baixa densidade, (c) linear de baixa densidade [4].	69
Figura 7.6 – Algumas aplicações do PE.	70
Figura 7.7 – Unidade química estrutural de repetição do PP.	71
Figura 7.8 – Exemplos de aplicações do PP.	71
Figura 7.9 – Geometria e dimensões nominais (em mm) do provete de tracção (provetes tipo 1).	73
Figura 7.10 – Direcções, perpendiculares e orientadas no plano da placa, segundo as quais foram retirados os provetes de tracção.	73
Figura 7.11 – Máquina universal de ensaios mecânicos Instron® modelo 4208 (INEGI-CEMACOM).	73
Figura 7.12 – Provetes de PE com extensómetro acoplado.	73
Figura 7.13 – Curvas σ - ϵ obtidas no ensaio de tracção do PE (a) e do PP (b) para $v = 1$ mm/min.	75
Figura 7.14 – Curvas σ - δ obtidas no ensaio de tracção do PE (a) e do PP (b) para $v = 50$ mm/min.	75
Figura 7.15 – Camada de material compósito.	76

Figura 7.16 – Camadas de material compósito sobrepostas em várias orientações.	77
Figura 7.17 – Características de resistência e rigidez.	78
Figura 7.18 – Resistência e rigidez específicas para alguns materiais.	78
Figura 7.19 – Banco óptico para aplicação aeroespacial, produzido em CFRP.	79
Figura 7.20 – Acessórios de desporto processados em material compósito.	80
Figura 7.21 – Lingotes de alumínio em bruto.	83
Figura 7.22 – Diversas aplicações em alumínio.	83
Figura 7.23 – Adesivo Araldite® 420 A/B da Hunstman®.	85
Figura 7.24 – Adesivo 3M® DP-8005.	85
Figura 7.25 – Adesivo Loctite® 3030.	85
Figura 7.26 – Adesivo cianoacrilato Ceys®.	85
Figura 7.27 – Pistola aplicadora de adesivo com cartucho Duo Pack colocado.	86
Figura 7.28 – Película de adesivo 3M® DP-8005.	87
Figura 7.29 – Película de adesivo Loctite® 3030.	87
Figura 8.1 – Modelo coesivo de dano triangular [162, 249].	93
Figura 8.2 – Modelo coesivo de dano trapezoidal [193].	96
Figura 8.3 – Geometria, dimensões e condições fronteira da JSS (dimensões em mm).	101
Figura 8.4 – Malha de elementos finitos para a JSS (modelo triangular).	102
Figura 8.5 – Detalhe da malha utilizada para a junta JSS (modelo triangular).	103
Figura 8.6 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo triangular).	103
Figura 8.7 – Detalhe da malha utilizada (modelo trapezoidal).	103
Figura 8.8 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo trapezoidal).	104
Figura 8.9 – Geometria, dimensões e condições fronteira da junta <i>block shear</i> (dimensões em mm).	104
Figura 8.10 – Malha de elementos finitos para a junta <i>block shear</i> (modelo triangular).	105
Figura 8.11 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo triangular).	105
Figura 8.12 – Malha de elementos finitos para a junta <i>block shear</i> (modelo trapezoidal).	105
Figura 8.13 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo trapezoidal).	106
Figura 8.14 – Curva tensão-deformação do adesivo utilizada nos modelos numéricos.	107
Figura 8.15 – Configuração deformada da junta (modelo triangular).	109
Figura 8.16 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo triangular).	110
Figura 8.17 – Tensões normais na direcção x em domínio elástico (modelo triangular).	110
Figura 8.18 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo triangular).	110
Figura 8.19 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).	111
Figura 8.20 – Tensões de corte em domínio elástico (modelo triangular).	111
Figura 8.21 – Tensões de corte a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).	112
Figura 8.22 – Tensões de arrancamento (segundo y) em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).	112
Figura 8.23 – Tensões de corte em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).	113
Figura 8.24 – Configuração deformada da junta (modelo trapezoidal).	113
Figura 8.25 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo trapezoidal).	114
Figura 8.26 – Tensões normais na direcção x em domínio elástico (modelo trapezoidal).	114
Figura 8.27 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo trapezoidal).	115
Figura 8.28 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo trapezoidal).	115
Figura 8.29 – Tensões de corte em domínio elástico (modelo trapezoidal).	116
Figura 8.30 – Tensões de corte a meio da espessura do adesivo (modelo trapezoidal).	116
Figura 8.31 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo triangular).	117
Figura 8.32 – Tensões normais na direcção x em domínio elástico (modelo triangular).	118
Figura 8.33 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo triangular).	118

Figura 8.34 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).....	118
Figura 8.35 – Tensões de corte em domínio elástico (modelo triangular).	119
Figura 8.36 – Tensões de corte a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).....	119
Figura 8.37 – Tensões de arrancamento (segundo y) em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).....	120
Figura 8.38 – Tensões de corte em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).	120
Figura 8.39 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo trapezoidal).....	121
Figura 8.40 – Tensões normais na direcção x em domínio elástico (modelo trapezoidal).	122
Figura 8.41 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo trapezoidal).	122
Figura 8.42 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo trapezoidal).	122
Figura 8.43 – Tensões de corte em domínio elástico (modelo trapezoidal).	123
Figura 8.44 – Tensões de corte a meio da espessura do adesivo (modelo trapezoidal).	123
Figura 8.45 – Início da rotura (modelo triangular).....	124
Figura 8.46 – Rotura inicialmente adesiva (modelo triangular).	124
Figura 8.47 – Rotura aparentemente adesiva junto da extremidade da zona de sobreposição e coesiva na zona mais interior da zona de sobreposição (modelo triangular).	125
Figura 8.48 – Início da rotura (modelo trapezoidal).....	125
Figura 8.49 – Fase intermédia da rotura da junta adesiva (modelo trapezoidal).	126
Figura 8.50 – Instante final da rotura (modelo trapezoidal).	126
Figura 8.51 – Junta antes da propagação do dano (modelo triangular).	127
Figura 8.52 – Propagação do dano nas interfaces adesivo/aderente (modelo triangular).	127
Figura 8.53 – Rotura final da junta, após início e propagação do dano nas interfaces adesivo/aderente (modelo triangular).	128
Figura 8.54 – Junta antes da propagação do dano (modelo trapezoidal).....	128
Figura 8.55 – Propagação do dano no adesivo (modelo trapezoidal).....	129
Figura 8.56 – Rotura final da junta, após início e propagação do dano no adesivo (modelo trapezoidal).	129
Figura 8.57 – Tensões de arrancamento obtidas em juntas com aderentes do mesmo material.....	130
Figura 8.58 – Tensões de corte obtidas em juntas com aderentes do mesmo material.	130
Figura 8.59 – Tensões de arrancamento obtidas em juntas com polietileno e outros materiais.....	131
Figura 8.60 – Tensões de corte obtidas em juntas com polietileno e outros materiais.....	131
Figura 8.61 – Representação esquemática da deformação transversal da JSS de PE com outros materiais.	132
Figura 8.62 – Representação esquemática da deformação longitudinal da JSS de PE com outros materiais.	132
Figura 9.1 – Direcção de lixagem das superfícies dos substratos.	134
Figura 9.2 – Rugosímetro utilizado para avaliar a rugosidade das superfícies dos substratos.	135
Figura 9.3 – Superfície do PE: a) superfície originalmente lisa sem lixagem; b) superfície originalmente rugosa sem lixagem; c) superfície originalmente lisa após lixagem.	135
Figura 9.4 – Perfis de rugosidade (R) característicos dos substratos de PE.	136
Figura 9.5 – Sistema de deposição Edwards ESM 100 r.f. magnetron sputter.....	137
Figura 9.6 – Alvo de Ti.	137
Figura 9.7 – Avaliação da adesão do revestimento aos substratos.	137
Figura 9.8 – Aspecto da superfície de um substrato de PE após revestimento com Ti.	139
Figura 9.9 – Geometria e dimensões (em mm) das JSS's coladas com o adesivo Araldite® 420 A/B.	140
Figura 9.10 – Ferramenta para posicionar os substratos das JSS's durante a colagem e cura do adesivo.	141
Figura 9.11 – Representação esquemática da colagem de JSS's.....	141
Figura 9.12 – Pontos de medição da zona de sobreposição da junta.	141
Figura 9.13 – Imagem obtida por microscopia óptica de transmissão de uma junta de PE: adesivo epóxico e substratos revestidos a titânio.	141
Figura 9.14 – Resistência ao corte em função do acabamento superficial dos substratos.....	142

Figura 9.15 – Rotura de juntas de PE e PP: propagação da rotura (a); superfície de rotura de uma junta PE _{SL/SL} (b) e superfície de rotura de uma junta PP _{CL} (c).	143
Figura 9.16 – Resistência ao corte de juntas de PE e de PP: influência da preparação superficial por lixagem manual e por revestimento a titânio das superfícies de colagem.	144
Figura 9.17 – JSS de PE com adesivo epóxico e substratos revestidos a Ti, após ensaio (PE ₄₀).	145
Figura 9.18 – Superfície de rotura de uma JSS de PE com adesivo epóxico e substratos revestidos a Ti (PE ₂₅₍₋₁₀₀₎).	145
Figura 9.19 – Superfície de rotura de uma JSS de PP com adesivo epóxico e substratos revestidos a Ti (PP ₂₅).	145
Figura 10.1 – Método de ensaio de ligações adesivas ao impacto segundo a norma ASTM D950.	151
Figura 10.2 – Esquema da junta topo a topo (substratos cilíndricos) segundo ASTM D2095.	151
Figura 10.3 – Vista explodida do molde para fabricação dos provetes de adesivo.	153
Figura 10.4 – Molde para fabricação dos provetes de adesivo com a quadro de silicone colocada.	153
Figura 10.5 – Quadro de silicone para fabricar placas de adesivo (dimensões em mm).	154
Figura 10.6 – Prensa Intoco®.	155
Figura 10.7 – Molde com a tampa colocada.	155
Figura 10.8 – Molde colocado sob pressão na Prensa Intoco®.	155
Figura 10.9 – Placas de adesivo utilizadas para fabricar provetes de tracção.	155
Figura 10.10 – Provetes de adesivo (3M® DP-8005 e Loctite® 3030) para ensaio de tracção.	156
Figura 10.11 – Geometria e dimensões do provete de adesivo utilizado no ensaio de tracção.	156
Figura 10.12 – Provette de adesivo maciço colocado nas amarras da máquina de tracção e com o extensómetro acoplado.	156
Figura 10.13 – Curvas de tensão vs deformação obtidas no ensaio de tracção do adesivo 3M® DP-8005.	157
Figura 10.14 – Curvas de tensão vs deformação obtidas no ensaio de tracção do adesivo Loctite® 3030.	157
Figura 10.15 – Superfícies de rotura de provetes de adesivo Loctite® 3030 (ampliação de 100×).	159
Figura 10.16 – Superfície de rotura de um provete de adesivo Loctite® 3030 (ampliação de 3000×).	160
Figura 10.17 – Superfícies de rotura de provetes de adesivo 3M® DP-8005 (ampliação de 100×).	160
Figura 10.18 – Superfície de rotura de um provete de adesivo 3M® DP-8005 (ampliação de 3000×).	161
Figura 10.19 – Geometria da junta de sobreposição simples ASTM D1002 (dimensões em mm).	164
Figura 10.20 – Geometria e dimensões (em mm) do provete Arcan.	166
Figura 10.21 – Quadro de silicone para fabricar placas de adesivo (dimensões em mm).	167
Figura 10.22 – Molde para fabricação dos provetes de adesivo com o quadro de silicone colocado.	167
Figura 10.23 – Quadro de silicone colocado no molde de aço e preenchido com adesivo.	168
Figura 10.24 – Diversas placas de adesivo para fabricar provetes Arcan.	168
Figura 10.25 – Provetes Arcan fabricados com os adesivos 3M® DP-8005 e Loctite® 3030.	168
Figura 10.26 – Provete Arcan fixo nas amarras e máquina para registo fotográfico do ensaio.	169
Figura 10.27 – Método de correlação de imagem usado por Chousal [279].	170
Figura 10.28 – Aspecto de um provete Arcan do adesivo 3M-DP 8005® no início da rotura.	171
Figura 10.29 – Aspecto de um provete Arcan do adesivo Loctite® 3030 após rotura.	171
Figura 10.30 – Curvas τ - γ dos provetes Arcan com o adesivo 3M-DP 8005®.	171
Figura 10.31 – Curvas τ - γ dos provetes Arcan com o adesivo Loctite® 3030.	172
Figura 10.32 – Extensómetro (LVDT) utilizado no ensaio TAST, segundo ISO 11003-2. [3].	174
Figura 10.33 – Provete TAST, segundo ISO 11003-2.2 (dimensões em mm).	175
Figura 10.34 – Molde para a fabricação de provetes TAST: a) provete TAST, b) base do molde com pinos de alinhamento, c) réguas limitadoras do comprimento do provete.	176
Figura 10.35 – Granalhadora NORBLAST modelo S9.	176
Figura 10.36 – Substrato colocado no molde com respectivas lâminas e indicação da zona de aplicação do adesivo.	177
Figura 10.37 – Molde colocado sob pressão na Prensa Intoco®.	177
Figura 10.38 – Lâmina de aço para limitar comprimento de sobreposição.	178
Figura 10.39 – Provete TAST após colagem, remoção da lâmina de aço e do excesso de adesivo.	178
Figura 10.40 – Extensómetro fixo ao provete TAST e lente do vídeo microscópio.	179

Figura 10.41 – Aspecto da rotura dos provetes TAST com adesivo 3M-DP 8005®	180
Figura 10.42 – Aspecto da rotura dos provetes TAST com adesivo Loctite® 3030.....	180
Figura 10.43 – Curvas τ - γ dos provetes TAST com o adesivo 3M-DP 8005® por extensometria resistiva.....	181
Figura 10.44 – Curva τ - γ do provete TAST2 com o adesivo 3M-DP 8005® por extensometria resistiva e óptica.....	182
Figura 10.45 – Curva τ - γ do provete TAST3 com o adesivo 3M-DP 8005® por extensometria resistiva e óptica.....	182
Figura 10.46 – Curva τ - γ do provete TAST4 com o adesivo 3M-DP 8005® por extensometria resistiva e óptica.....	182
Figura 10.47 – Geometria e dimensões (em mm) do provete DCB (ASTM D3433-99).	186
Figura 10.48 – Ciclo de temperatura aplicado aos provetes DCB (condições A e B).....	187
Figura 10.49 – Colocação de três substratos no molde.	188
Figura 10.50 – Lâminas de aço para garantir a espessura do adesivo desejada e simular a pré-fenda.....	188
Figura 10.51 – Substrato de um provete DCB após aplicação do adesivo.....	188
Figura 10.52 – Molde com provetes DCB colocado na prensa.	188
Figura 10.53 – Provede DCB após ligação adesiva dos substratos.....	189
Figura 10.54 – Pintura da zona do adesivo com tinta correctora para facilitar a monitorização do comprimento da fenda.....	189
Figura 10.55 – Provede DCB fixo nas amarras da máquina de ensaios MTS.....	189
Figura 10.56 – Curva típica força-tempo do ensaio DCB (ASTM D3433-99).	190
Figura 10.57 – Aspecto geral das superfícies de rotura para um provete da condição A (a) e um pormenor da superfície de rotura (b).....	191
Figura 10.58 – Superfícies de rotura para um provete da condição B.....	191
Figura 10.59 – Superfícies de rotura para um provete da condição C.....	191
Figura 10.60 – Curva P - δ para um provete da condição A.	192
Figura 10.61 – Curva P - δ para um provete da condição B.	192
Figura 10.62 – Curva P - δ para um provete da condição C.	192
Figura 10.63 – Superfícies de rotura de três provetes DCB em que o adesivo utilizado foi o Loctite® 3030.....	193
Figura 10.64 – Variação do volume específico de um polímero com a temperatura [3].	195
Figura 10.65 – Representação esquemática do funcionamento da técnica DTA.	198
Figura 10.66 – Curva esquemática de aquecimento quando ocorre processo exotérmico (a), quando ocorre processo endotérmico (b) e quando ocorre uma variação na capacidade calorífica, para um sistema térmico diferencial (c).....	199
Figura 10.67 – Possibilidades de instrumentação na técnica de DSC: compensação de potência (a), fluxo de calor (b) [3].	201
Figura 10.68 – Exemplo de uma curva DSC [304].	201
Figura 10.69 – Sistema de fornos do DSC 7 da Perkin-Elmer.....	202
Figura 10.70 – Curva de um ensaio de DSC a uma amostra de PET no estado amorfo. 1- Temperatura de transição vítrea; 2- Cristalização; 3- Fusão. (Gráfico fornecido pelo Laboratório de Ciência de Polímeros do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho). ...	203
Figura 10.71 – Curva DSC de uma amostra de PET, registada a 20 °C/min [303].	204
Figura 10.72 – Variação da tensão e da deformação com o tempo para uma amostra sujeita a um sinal sinusoidal [307].....	207
Figura 10.73 – Evolução de E' , E'' e $\tan\delta$, em função da temperatura, num teste DMA [3].	208
Figura 10.74 – Curvas obtidas numa análise DMA, indicando as diferentes formas de se determinar o valor da T_g (figura adaptada da referência [308]).	208
Figura 10.75 – Tipo de carregamentos que se podem encontrar em aparelhos de DMA [3].	209
Figura 10.76 – Equipamento utilizado para a medição da T_g pelo método DMTA.	211
Figura 10.77 – Dimensões aproximadas (em mm) dos provetes utilizados no método DMTA.....	211
Figura 10.78 – Equipamento utilizado para a medição da T_g pelo método DSC.	212
Figura 10.79 – Curvas E' e $\tan\delta$ em função da temperatura para o adesivo 3M® DP-8005.	214
Figura 10.80 – Curvas E' e $\tan\delta$ em função da temperatura para o adesivo Loctite® 3030.	215

Figura 10.81 – Formas de análise da T_g por DSC.	216
Figura 10.82 – Determinação da T_g para a amostra 3MTA_Tg1.	217
Figura 10.83 – Curvas DSC para o adesivo 3M [®] DP-8005.	217
Figura 11.1 – Geometria da junta de sobreposição simples, pela norma ASTM D3163.	222
Figura 11.2 – Geometria da junta <i>block shear</i> , pela norma ASTM D4501.	222
Figura 11.3 – Ferramenta utilizada para garantir o comprimento de sobreposição e o alinhamento dos aderentes.	223
Figura 11.4 – Adesivo aplicado na superfície do substrato.	224
Figura 11.5 – Mola para aplicação de pressão na junta.	224
Figura 11.6 – Ferramenta utilizada para os ensaios <i>block shear</i>	225
Figura 11.7 – Estufa Weiss Technik.	226
Figura 11.8 – Disposição dos provetes no interior da estufa.	226
Figura 11.9 – Efeito da lixagem no valor de τ_m de JSS's PE-PE para os adesivos 3M [®] DP-8005 e Loctite [®] 3030.	227
Figura 11.10 – Efeito da lixagem no valor de τ_m de juntas <i>block shear</i> de PE-PE para os adesivos 3M [®] DP-8005 e Loctite [®] 3030.	227
Figura 11.11 – Superfícies de rotura de juntas PE-PE: rotura coesiva (a) e rotura adesiva (b).	227
Figura 11.12 – Flexão da JSS durante o ensaio.	228
Figura 11.13 – Efeito da temperatura e humidade no valor de τ_m de JSS's PE-PE em função do tempo de exposição e tipo de adesivo.	229
Figura 11.14 – Efeito da temperatura e humidade no valor de τ_m de juntas <i>block shear</i> de PE-PE em função do tempo de exposição e tipo de adesivo.	229
Figura 12.1 – Aspecto da superfície dos substratos CFRP12 com preparação por <i>peel-ply</i>	233
Figura 12.2 – Morfologia das superfícies dos substratos de AL com preparação por ataque químico com ácido crómico (a) e por granalhagem (b).	233
Figura 12.3 – Configuração deformada das JSS's de PE-CFRP12 (a) e PE-AL (b) instantes antes da rotura.	234
Figura 12.4 – Superfícies de rotura obtidas para as JSS's de PE-CFRP12 com diferentes preparações superficiais para o CFRP12: limpeza com acetona (a), abrasão com lixa de granulometria 100 (b) e com acabamento de <i>peel-ply</i> (c).	234
Figura 12.5 – Exemplos de roturas para as JSS's de CFRP12-CFRP12 com duas preparações superficiais distintas para o CFRP12: abrasão com lixa de granulometria 100 (a) e com acabamento de <i>peel-ply</i> (b).	235
Figura 12.6 – Imagens de superfícies de rotura obtidas por MEV (electrões secundários e ampliação de 100 ×) para os aderentes: PE (a), CFRP com preparação por lixagem (b) e com acabamento <i>peel-ply</i> (c).	235
Figura 12.7 – Exemplos de roturas para as JSS's de PE-AL com diferentes preparações superficiais para o CFRP12: limpeza com acetona (a), abrasão com lixa de granulometria 320 (b), abrasão com lixa de granulometria 180 (c), granalhagem (d) e ataque com ácido crómico (e).	235
Figura 12.8 – Exemplo da rotura obtida para a JSS de AL-AL com as superfícies preparadas por granalhagem.	236
Figura 12.9 – Imagens de superfícies de rotura obtidas por MEV (electrões retrodifundidos e ampliação de 100 ×) para aderentes de AL com preparação por abrasão com lixa 180 (a) e por granalhagem (b) e (c).	236
Figura 12.10 – Imagem da superfície de rotura obtida por MEV (electrões retrodifundidos e ampliação de 100 ×) de um aderente de AL com preparação por ataque químico com ácido crómico.	237
Figura 12.11 – Comparação entre as curvas P - δ experimentais e numéricas para a JSS de PE-CFRP12.	238
Figura 12.12 – Valores de τ_m experimentais e numéricos para as diferentes combinações de substratos e tratamentos superficiais considerados.	239
Figura 12.13 – Configuração deformada das JSS's de PE-PE (a), PE-PP (b), PE-CFRP12 (c), PE-GFRP (d) e PE-CFRP24 (e) instantes antes da rotura.	242
Figura 12.14 – Exemplos de roturas coesivas para as JSS's de PE-PP (a) e CFRP24-CFRP24 (b) e rotura no GFRP para a JSS de PE-GFRP (c).	242

Figura 12.15 – Comparação entre as curvas P - δ experimentais e numéricas para a JSS de PE-GFRP.	243
Figura 12.16 – Comparação entre as curvas P - δ experimentais e numéricas para a JSS de CFRP24-CFRP24.	243
Figura 12.17 – Planos para a avaliação das distribuições de tensões para as JSS's de PE-GFRP e GFRP-GFRP.	244
Figura 12.18 – Distribuições de tensões de arrancamento (a) e de corte (b) em três planos distintos para a JSS de PE-GFRP.	244
Figura 12.19 – Distribuições de tensões de arrancamento (a) e de corte (b) em três planos distintos para a JSS de GFRP-GFRP.	245
Figura 12.20 – Sumário dos valores de τ_m experimentais e numéricos para as JSS's de PE com outros materiais.	246
Figura 12.21 – Sumário dos valores de τ_m experimentais e numéricos para as JSS's com aderentes de materiais idênticos.	246

GLOSSÁRIO

Aderente

Material, corpo ou componente ligado através de um adesivo (Figura 0.1). O termo aderente é geralmente utilizado para designar o componente após a colagem. O termo substrato é geralmente utilizado para designar o material a ser ligado. Os termos aderente e substrato são frequentemente usados sem distinção.

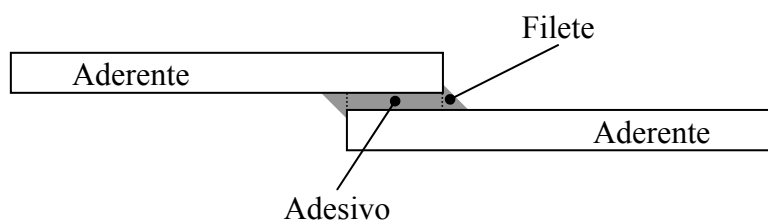


Figura 0.1 – Junta de sobreposição simples com filete de adesivo.

Adesão

É a atracção entre moléculas/átomos de diferentes substâncias (adesivo/substrato) resultante das forças intermoleculares que se estabelecem entre elas.

Adesivo

Pode ser definido como um material polimérico capaz de promover a união entre dois substratos e com capacidade de resistir à sua separação, pela acção combinada de diferentes forças: forças adesivas (adesão) e forças coesivas (coesão).

Adesivo estrutural

É um adesivo que resiste a forças consideráveis permitindo que a resistência ao corte da ligação exceda os 6,9 MPa.

Bulk

Provetes *bulk* de adesivo: provetes em adesivo maciço.

Adesivo *bulk*: parte maciça do adesivo não alterado pelo aderente.

Aderente *bulk*: parte maciça do aderente não alterado pelo adesivo.

Propriedades *bulk*: propriedades das regiões internas do material.

Cura

O processo de cura envolve habitualmente a aplicação de pressão e temperatura para desencadear a reacção de polimerização. Durante este processo ocorre um aumento do grau de reticulação do adesivo com consequente aumento da temperatura de transição vítrea e das propriedades mecânicas. As condições de cura são indicadas pelo fabricante.

Coesão

É a atracção entre moléculas e/ou átomos da mesma substância, ou seja envolve apenas as forças intermoleculares dentro de uma substância como, por exemplo, do adesivo ou do aderente.

Colagem

União de materiais por adesivos.

Filete

Porção de adesivo que preenche o canto ou o ângulo formado pelos dois aderentes. Forma-se devido ao excesso de adesivo que é expulso para fora da junta (Figura 0.1).

Interface

Também designada por camada limite, corresponde ao plano de contacto entre duas superfícies de dois materiais como, por exemplo, entre o adesivo e o aderente (Figura 0.2).

Interfase

É a região entre o adesivo e o aderente que se estende desde um ponto no aderente onde as propriedades locais (físicas, químicas, mecânicas e morfológicas) começam a alterar-se desde as propriedades *bulk* do aderente até um ponto no adesivo onde as propriedades locais igualam as propriedades *bulk* do adesivo. A interface está contida na interfase (Figura 0.2).

Junta

É o conjunto formado pelos aderentes, o adesivo, o primário (se presente) e todas as interfases associadas. Corresponde à zona na qual dois aderentes são ligados entre si por acção de um adesivo (Figura 0.2).

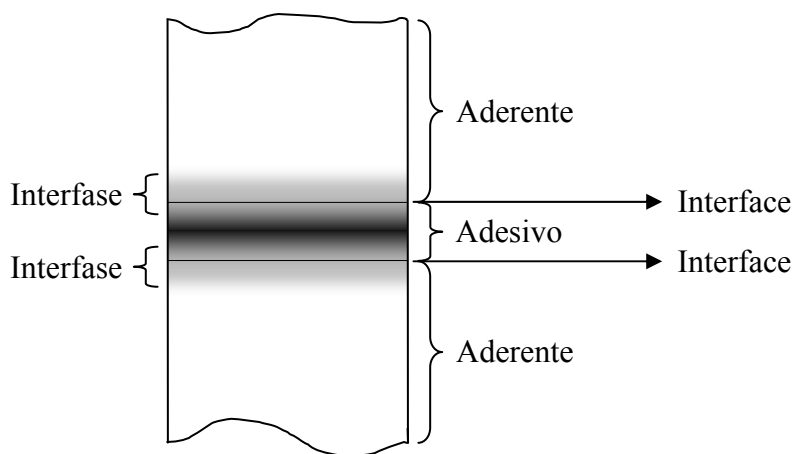


Figura 0.2 – Junta adesiva com indicação das interfases e interfaces.

Ligação adesiva ou ligação colada

Consiste na união de dois corpos, geralmente conhecidos por substratos ou aderentes, através de um adesivo.

Molhabilidade

Molhabilidade ou molhagem pode ser definida como sendo a capacidade de um líquido se espalhar numa superfície sólida e depende essencialmente da rugosidade da superfície, viscosidades e/ou tixotropia do adesivo, tensão superficial do substrato (tem que ser maior do que a do adesivo) e da polaridade ou não polaridade do adesivo e do substrato.

Open time

Intervalo de tempo entre a aplicação do adesivo na superfície de um dos substratos e a finalização da montagem envolvida na ligação. Tempo máximo admissível, após aplicação do adesivo, para posicionar os corpos (substratos) a colar. Tempo máximo que o adesivo aplicado num dos substratos pode estar exposto ao meio ambiente antes de finalizar a união.

Preparação da superfície

Preparação física ou química, ou ambas, de uma superfície para torná-la adequada à ligação adesiva.

Primário

Revestimento que por vezes se aplica na superfície dos substratos antes da aplicação de um adesivo para melhorar a adesão ou proteger as superfícies até a aplicação do adesivo.

Substratos

Termo geralmente utilizado para designar os componentes da junta antes da ligação adesiva. São os materiais a serem ligados.

Tempo de armazenamento (*Shelf life*)

Tempo durante o qual um adesivo pode ser armazenado sob condições ambientais específicas e continua adequado para ser usado. A viscosidade geralmente aumenta após a expiração deste tempo. (Sinónimo: *storage life*)

Tempo de cura

Corresponde ao período de tempo a que o adesivo é sujeito em determinadas condições de pressão e temperatura para processar a sua cura.

Tempo de manuseamento (*Handling time*)

Tempo ao fim do qual o adesivo já desenvolveu uma resistência suficiente para permitir o manuseamento da junta.

Tempo de utilização (*Pot-life*)

Tempo durante o qual um adesivo, após mistura dos componentes, permanece adequado para ser usado. (Sinónimo: *Working life*)

Tixotropia

Esta propriedade, conferida por agentes tixotrópicos, traduz-se por um aumento da viscosidade do adesivo quando este não está sujeito a esforços evitando, assim, o escorrimento do adesivo. Contudo, quando sujeito a uma força o adesivo comporta-se como se tivesse uma menor viscosidade facilitando a sua mistura e o preenchimento da zona de colagem.

A tixotropia é uma propriedade de alguns fluidos não newtonianos e pseudoplásticos em apresentar uma alteração da viscosidade em função do tempo. Quanto mais se submete o fluido a esforços de corte, menor será a sua viscosidade. Um fluido tixotrópico é um fluido que demora um certo tempo para atingir uma viscosidade de equilíbrio quando ocorre uma alteração instantânea na taxa de corte. Contudo, não existe uma definição universal para tixotropia; o termo é por vezes aplicado a fluidos pseudoplásticos que não mostram uma relação viscosidade/tempo. Num fluido tixotrópico ocorre uma diminuição da viscosidade ao longo do tempo, a uma velocidade de corte constante. Num fluido pseudoplástico esta diminuição verifica-se com o aumento da velocidade de corte. Nos fluidos anti-tixotrópicos (reopéticos) a agitação ao longo do tempo provoca a sua solidificação.

Viscosidade

É um parâmetro importante que é utilizado para determinar as características de fluidez relativa. Muitos produtos são tixotrópicos, o que significa que possuem propriedades complexas de fluidez que permitem que sejam bombeados/aplicados a pressões relativamente baixas, mas, uma vez aplicados, não gotejem nem escorrem.

Relação entre a tensão de corte existente entre as camadas de um fluido em movimento e a taxa de corte entre estas camadas. Diz-se que um fluido exibe um comportamento newtoniano quando a taxa de corte é proporcional à tensão de corte. Diz-se que um fluido exibe um comportamento não newtoniano quando um aumento ou diminuição na taxa de corte não é acompanhado por um aumento ou diminuição proporcional, na tensão de corte. Muitos fluidos, como a água ou a maioria dos gases, satisfazem os critérios de Newton e por isso são conhecidos como fluidos newtonianos. Os fluidos não newtonianos têm um comportamento mais complexo e não linear. Quanto maior a viscosidade, menor a velocidade em que o fluido se movimenta.

NOTAÇÃO PRINCIPAL

a	Comprimento da fenda
A	Área da secção transversal
B	Largura da junta
e_A	Espessura do adesivo
e_S	Espessura do substrato ou aderente
E	Módulo de Young; matriz diagonal contendo os parâmetros de dano
G	Módulo de corte; taxa de libertação de energia
G_{Ic}	Taxa de libertação de energia em modo I
G_{IIc}	Taxa de libertação de energia em modo II
I	Representa a matriz identidade
J	Taxa de libertação de energia considerando a componente plástica da deformação
l_S	Comprimento de sobreposição
L	Comprimento do provete modelizado
L_e	Comprimento inicial do extensómetro
P	Força aplicada
R_a	Rugosidade média aritmética
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
ε	Deformação à tracção
γ	Deformação de corte; tensão ou energia superficial
ν	Coefficiente de Poisson
σ	Tensão normal
σ_y	Tensão limite elástico, de cedência ou de arrancamento na zona de sobreposição
σ_r	Tensão de rotura
τ	Tensão de corte
τ_m	Tensão de corte média (ou $\tau_{\text{méd}}$)
δ	Deslocamento
θ	Ângulo de contacto entre as interfaces sólido-líquido e líquido-vapor
γ_{SV}	Energia livre de superfície entre as interfaces sólido-vapor
γ_{SL}	Energia livre de superfície entre as interfaces sólido-líquido
γ_{LV}	Energia livre de superfície entre as interfaces líquido-vapor
S	Coefficiente de espalhamento
γ_s	Energia livre de superfície do sólido
π	Pressão de espalhamento de equilíbrio
W_A	Trabalho de adesão para um líquido em contacto com um sólido

ABREVIATURAS

AL	Alumínio ou liga de alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEMACOM	Unidade de materiais compósitos do INEGI
CEMUP	Centro de Engenharia de Materiais da Universidade do Porto
CETECOF	Unidade de fundição e novas tecnologias do INEGI
CETRIB	Unidade de Tribologia e Manutenção Industrial do INEGI
CFRP	<i>Carbon Fibre Reinforced Plastic</i>
DCB	<i>Double Cantilever Beam</i>
DEMEGI	Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da FEUP
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analyser</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GFRP	<i>Glass Fibre Reinforced Plastic</i>
HR	Humidade relativa
INEGI	Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Instituto Politécnico do Porto
JSS	Junta de sobreposição simples
LET	Laboratório de Ensaios Tecnológicos da FEUP – DEMEGI
MEF	Método dos elementos finitos
MEK	Metiletilcetona
MEV	Microscopia electrónica de varrimento
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PTFE	Poli-tereftalato de etileno (Teflon [®])
PVC	Policloreto de vinilo
TA	Temperatura ambiente
TAST	<i>Thick Adherend Shear Test</i>
Ti	Titânio
UV	Ultravioleta

Capítulo 1

OBJECTIVOS E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A utilização de juntas coladas em aplicações industriais tem vindo a acentuar-se nos últimos anos. As razões que justificam a expansão verificada são várias: facilidade de realização, maiores cadências de produção, menores custos, facilidade em unir materiais diferentes, melhor resistência à fadiga que as ligações tradicionais, elevada capacidade de amortecimento de vibrações, etc.

Contudo, a colagem de alguns tipos de materiais revela-se mais complexa e, por vezes, o tipo de ligação que se estabelece é insuficiente para a aplicação pretendida. De facto, é conhecida a dificuldade de ligação por juntas adesivas de alguns tipos de polímeros, como por exemplo as poliolefinas, nas quais se destacam o polietileno e o polipropileno. As principais causas são a baixa energia superficial e a natureza quimicamente inerte geralmente associadas a estes materiais. Existem inúmeros processos de preparação de superfícies poliméricas com o objectivo de aumentar a sua adesão. Os mais frequentes são os tratamentos por descarga de Corona, chama, plasma e por aplicação de primários.

O polietileno e o polipropileno são materiais com baixa energia de superfície e normalmente os adesivos de alta resistência não molham espontaneamente as suas superfícies. De facto, a utilização de um adesivo de alta resistência, e portanto com elevada energia de superfície, numa superfície de baixa energia é imediatamente considerado como problemático.

Assim, um dos objectivos deste trabalho inclui a utilização da tecnologia dos revestimentos para melhorar a ligação de substratos de polietileno e de polipropileno com um adesivo comercial de alta resistência (epóxico). Ou seja, o revestimento prévio das superfícies de colagem é, neste caso, utilizado como processo de preparação das superfícies de forma a melhorar as suas características de adesão.

Outro objectivo importante deste programa de investigação incide no estudo de adesivos acrílicos de dois componentes, recentemente desenvolvidos pela indústria, que permitem ligações adesivas estruturais envolvendo materiais de baixa energia de superfície. A principal particularidade destes adesivos é a de não exigirem qualquer preparação especial das superfícies a colar facilitando, assim, o processo de ligação. Pretende-se também analisar, experimental e numericamente, a ligação adesiva envolvendo outros materiais como, por exemplo, ligas de alumínio e compósitos.

Esta dissertação, com o intuito de alcançar os objectivos referidos, desenvolveu-se por catorze capítulos, incluindo este. Neste **primeiro capítulo**, além de se definir os objectivos do trabalho, dá-se a conhecer os principais assuntos abordados em cada um dos capítulos desta dissertação.

O **capítulo dois** começa com uma introdução à dissertação onde é feito um enquadramento do trabalho e uma abordagem geral sobre alguns assuntos relacionados com as ligações adesivas como, por exemplo, as suas vantagens e desvantagens. Neste capítulo introduz-se alguns dos temas que serão abordados em maior detalhe nos capítulos seguintes.

O **capítulo três** apresenta uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos da adesão. São indicadas as forças intermoleculares fundamentais e as teorias de adesão que pretendem explicar fenómeno da adesão entre materiais.

No **capítulo quatro** aborda-se os processos de preparação de superfícies poliméricas para a ligação adesiva. Neste capítulo o revestimento dos substratos é apresentado como um processo de preparação das superfícies e refere-se os métodos geralmente utilizados para revestir materiais poliméricos.

O **capítulo cinco** refere o desenvolvimento dos adesivos, apresenta diversas formas de os classificar e descreve as características inerentes aos principais tipos de adesivos.

As ligações adesivas são apresentadas no **capítulo seis**, onde são indicados os diferentes tipos de juntas adesivas, os esforços e os modos de rotura a que estas podem estar sujeitas.

No **capítulo sete** fazemos uma breve descrição dos materiais utilizados neste trabalho, ou seja dos materiais dos substratos, dos adesivos e do material de revestimento. Para o caso dos materiais dos substratos são também apresentadas algumas propriedades obtidas experimentalmente.

O **capítulo oito** é dedicado à análise numérica de juntas de sobreposição simples e juntas *block shear*. No início deste capítulo apresenta-se uma breve introdução aos métodos de análise que o Engenheiro tem disponíveis para o projecto de juntas coladas. De seguida, descreve-se os dois modelos de dano utilizados para avaliar a resistência das juntas e apresenta-se as condições das simulações, a análise de tensões e a simulação da rotura para as juntas de sobreposição simples e juntas *block shear*. Termina-se o capítulo apresentando as conclusões sobre os resultados obtidos.

Os resultados obtidos com ensaios de juntas de sobreposição simples com substratos de polietileno e polipropileno, previamente revestidos com titânio e colados com um adesivo epóxico de elevada resistência, estão apresentados no **capítulo nove**. São também indicados os resultados obtidos com substratos não revestidos mas sujeitos a lixagem manual.

No **capítulo dez** apresentam-se os resultados de diversos ensaios realizados com adesivos acrílicos (3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030) para avaliar as suas propriedades à tracção, ao corte, propriedades da mecânica da fractura e finalmente para determinar a temperatura de transição vítrea (através dos métodos DMTA e DSC).

No **capítulo onze** realiza-se uma comparação entre os resultados obtidos com juntas de sobreposição simples (segundo a norma ASTM D3163) e juntas *block shear* (segundo a norma ASTM D4501). Este estudo foca-se essencialmente nos adesivos acrílicos anteriormente referidos e no polietileno como substrato. Apresenta-se também o efeito da lixagem, da temperatura e da humidade na resistência mecânica das juntas adesivas.

No **capítulo doze** analisa-se o comportamento do adesivo acrílico da 3M[®] na colagem de diversos substratos: polietileno, polipropileno, epóxico reforçado com fibras de carbono, poliéster reforçado com fibras de vidro e uma liga de alumínio. Este estudo foi realizado com juntas de sobreposição simples. Para os substratos de epóxico reforçado com fibras de carbono e de poliéster reforçado com fibras de vidro a preparação das superfícies foi realizada por lixagem. Os substratos de alumínio foram submetidos a diversos tipos de preparação (abrasão manual utilizando lixas com diferentes granulometrias, granalhagem e por ataque com ácido crómico). Neste capítulo é observada a influência da rigidez dos substratos na resistência mecânica da junta e compara-se os resultados experimentais com resultados da simulação numérica.

No **capítulo treze** são sumariadas as conclusões fundamentais obtidas durante o desenvolvimento da dissertação. No **capítulo catorze** são fornecidas orientações para trabalhos futuros.

A dissertação termina com a apresentação em **anexos** de uma listagem sobre os diferentes processos de preparação superficial em função do tipo de material. Em anexos são também apresentadas as fichas técnicas dos adesivos utilizados e as informações técnicas do dispositivo desenvolvido para a execução de juntas de sobreposição simples e da ferramenta necessária para a realização dos ensaios segundo a norma ASTM D4501.

Capítulo 2

INTRODUÇÃO

O pré-requisito fundamental de uma ligação eficiente é a transmissão de carga entre os dois componentes, mantendo a sua integridade estrutural sob as condições a que está sujeita durante o seu tempo de vida. Existem diversos processos de ligação de polímeros tais como:

- Ligações mecânicas como, por exemplo, aparafusadas e rebitadas.
- Ligações por soldadura por aquecimento directo (laser, infravermelhos, ferramenta quente, gás, resistência).
- Ligações por aquecimento induzido (indução, electrofusão, dieléctrico).
- Ligações por aquecimento gerado por fricção (ultrasons, vibração).
- Ligações por solventes.
- Ligações através de adesivos.

Os processos mais usados para ligar polímeros termoendurecíveis são as ligações adesivas, as ligações aparafusadas e as rebitadas. Os polímeros termoplásticos podem ser ligados por soldadura, solventes, adesivos, parafusos ou rebites. Ou seja, os termoplásticos permitem a utilização de um maior número de processos de ligação.

As ligações adesivas apresentam muitas vantagens quando comparadas com os métodos tradicionais de ligação tais como a soldadura, brasagem, aparafusagem, rebitagem e outras ligações mecânicas. Este tipo de ligação, vulgarmente designada por colagem, ocupa um papel relevante no domínio dos processos de ligação. As razões que justificam a expansão verificada são várias: facilidade de realização, maiores cadências de produção, menores custos, facilidade em unir materiais diferentes, melhor resistência à fadiga que as ligações tradicionais, elevada capacidade de amortecimento de vibrações, etc.

O adesivo teoricamente distribui as cargas e tensões sobre a área total da união ao contrário de concentrá-las apenas em alguns pontos, resultando uma distribuição mais uniforme das cargas estáticas e dinâmicas. Desta forma, a montagem com adesivos é mais resistente à flexão e vibração do que, por exemplo, a montagem com rebites. A Figura 2.1 compara as distribuições de tensão numa junta rebitada e numa junta colada.

A montagem com parafusos é o método ideal quando é necessário uma desmontagem frequente e fácil. Normalmente, é um método seguro e confiável. Contudo, sob algumas circunstâncias, os parafusos podem afrouxar diminuindo a qualidade da ligação. Além disso, a utilização de parafusos ou rebites enfraquece as peças, devido aos furos necessários ao

processo. As concentrações de tensão ocorrem perto dos furos quando a montagem está sob carga, o que pode provocar a fadiga prematura do material.

Consequentemente, a espessura do material terá de ser aumentada para atingir a estabilidade necessária quando estes métodos forem utilizados. Os furos dos parafusos ou rebites aumentam o risco de corrosão. Por este motivo, é muito frequente realizar uma vedação ou uma protecção do substrato, o que normalmente é complexo e caro. Se são unidos metais diferentes, pode ocorrer a corrosão galvânica e, também, diferenças de dilatações.

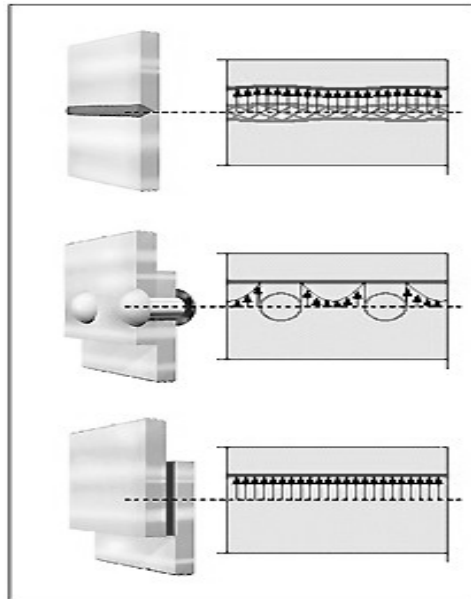


Figura 2.1 – Distribuição da tensão em juntas soldadas, rebitadas e coladas.

O adesivo além de promover a ligação das peças pode, simultaneamente, funcionar como vedante eliminando a corrosão que pode ocorrer numa montagem mecânica. Frequentemente, as montagens aparafusadas e rebitadas requerem vedação, exigindo trabalho e custo extra. As ligações adesivas permitem também reduzir o número de componentes (pinos, parafusos, rebites, grampos, etc. tornam-se desnecessários). No caso da ligação adesiva de metais com propriedades electroquímicas diferentes a corrosão galvânica, a erosão por atrito e o desgaste são evitados.

A ligação adesiva permite aos projectistas seleccionar e combinar diferentes materiais, de modo que as propriedades específicas de cada um sejam utilizadas para a obtenção do melhor resultado possível.

O adesivo facilita a ligação de superfícies com formas irregulares, produzindo uma montagem mais leve, com pouca ou nenhuma alteração nas dimensões ou geometria das peças.

Nas ligações adesivas não há alterações estruturais. As propriedades dos materiais geralmente não são afectadas, o que pode ocorrer com o processo de soldadura. Não há distorção do

substrato porque, ao contrário da soldadura, as peças não são aquecidas a altas temperaturas, ou não são mesmo aquecidas.

As uniões por adesão são mais lisas facultando uma melhor aparência do produto. As costuras não são visíveis depois da montagem, ao contrário do que acontece com os cordões de soldadura. Esta vantagem oferece aos projectistas muitas oportunidades de melhorar a estética do produto.

A principal vantagem da ligação por solventes é a economia do processo essencialmente devido ao baixo custo dos materiais tradicionalmente utilizados para unir plásticos. Contudo, têm baixa resistência ao calor e a solventes, produzem vapores que podem ser tóxicos ou inflamáveis, o *open time* das juntas é crítico, requerem um extenso tempo de secagem e o solvente aprisionado no interior da junta poderá originar porosidade ou fragilidade.

A soldadura por ultrasons pode ser um excelente método para certo tipo de ligações. Existe, porém, um certo número de factores que limitam a sua utilidade. Este tipo de soldadura não é aplicável para termoendurecíveis, no entanto, os adesivos constituem uma excelente alternativa para ligar este tipo de material. A soldadura por ultrasons de plásticos com metais, vidro ou outros materiais não é viável na maior parte dos casos, por outro lado, os adesivos conseguem-no facilmente. O projecto das juntas por ultrasons é restrito a geometrias que sejam favoráveis ao processo. Idealmente, deverão ter uma área de contacto pequena e uniforme, de modo a concentrar a energia dos ultrasons. Os adesivos podem acomodar linhas de ligação irregulares. A capacidade de unir termoplásticos diferentes, mas pertencentes ao mesmo conjunto, está limitada àqueles que são quimicamente compatíveis e que têm pontos de fusão similares. Os adesivos não têm esta restrição. A soldadura por ultrasons requer investimento em maquinaria, assim como em ferramentas especiais. Geralmente os adesivos não requerem equipamentos ou ferramentas especiais ou muito complexas.

As poliolefinas são particularmente adequadas para a ligação por processos de soldadura. Contudo, devido ao seu carácter apolar e excelente resistência química não permitem a ligação por solventes. A ligação deste tipo de materiais por adesivos é geralmente difícil pois na maioria dos casos exige que as superfícies a colar sejam previamente tratadas.

Os polímeros usados industrialmente (plásticos) apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas, com baixa tensão superficial, com possíveis contaminantes e baixa coesão superficial o que os torna não receptivos à aderência de outros substratos, tintas, revestimentos ou adesivos. Entre os polímeros, as poliolefinas são particularmente difíceis de tratar. A baixa energia superficial que apresentam é uma das principais razões.

O projecto da ligação é considerado um dos parâmetros mais importantes para que o adesivo escolhido seja utilizado da forma mais eficiente possível. O projecto tem que ser ajustado aos limites do adesivo (por exemplo, cura por todo o volume, preenchimento da folga, etc.) e ser

otimizado para evitar as cargas mais severas na montagem, ou seja esforços de arrancamento e clivagem.

A possibilidade de aplicar um adesivo como forma de ligação estrutural tem sido aproveitada por um conjunto vasto de indústrias, como a indústria automóvel, a indústria aeroespacial e aeronáutica, a indústria de defesa, a indústria de componentes de electrónica, a indústria da construção civil, as indústrias de calçado e das madeiras. Contudo, as ligações adesivas estão condicionadas por diversas variáveis como a preparação das superfícies ou condições ambientais de temperatura e humidade relativa. Outros factores deverão igualmente ser avaliados, por exemplo, o adesivo tem de ser adequado aos substratos que vai unir, ser compatível com os processos de fabrico, transmitir os esforços de trabalho previstos e suportar as condições ambientais operacionais. Também é necessário considerar a preparação das superfícies, os métodos de aplicação, os sistemas de cura, o tempo e os custos destes aspectos no processo de ligação.

Evidentemente que todos os processos de ligação têm as suas vantagens e desvantagens e a ligação adesiva não é excepção. No entanto, é necessário ter alguma prudência na generalização das vantagens e desvantagens associadas a este tipo de ligação. Vamos dar apenas dois exemplos que provam esta necessidade. Uma das principais limitações, da generalidade das ligações adesivas, reside nos pré-tratamentos, por vezes complexos, morosos e dispendiosos, que são necessários realizar para garantir uma boa adesão e durabilidade da ligação. Pois bem, existem adesivos capazes de colar materiais sem recorrer a uma preparação muito cuidada bastando, por exemplo, uma simples limpeza com acetona ou álcool. Outra desvantagem frequentemente atribuída aos adesivos é a morosidade da cura. De facto, alguns adesivos podem demorar bastante tempo até completarem o processo de endurecimento, mas em muitas aplicações é possível utilizar adesivos de cura extremamente rápida.

O tema ligação adesiva envolve diversos factores entre quais podemos salientar as forças envolvidas na adesão, o material dos substratos, os adesivos e os processos de preparação da superfície. Por fim, é necessário realizar ensaios com juntas adesivas ou sobre os próprios adesivos para determinar as suas propriedades. Estes factores estão esquematizados na Figura 2.2. A revisão bibliográfica incidirá sobre alguns destes aspectos.

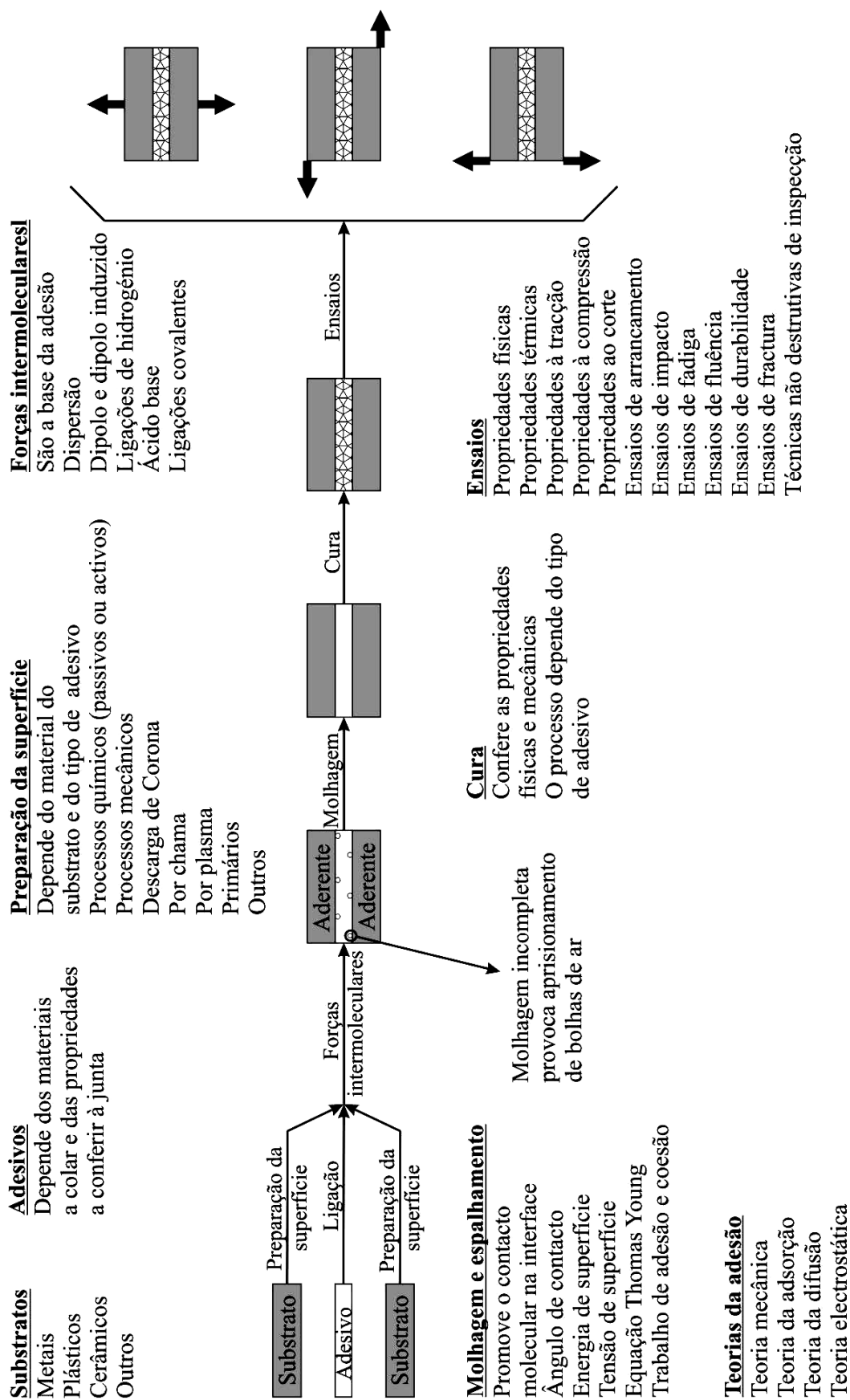


Figura 2.2 – Representação esquemática de diversos tópicos associados às ligações adesivas.

Capítulo 3

FUNDAMENTOS DA ADESÃO

3.1 Introdução

Uma característica típica dos fenómenos de adesão é a sua abordagem multidisciplinar. O entendimento do fenómeno de adesão entre dois corpos (substratos ou aderentes) requer conhecimentos sobre a natureza química dos seus constituintes, a reologia do meio, a geometria de contacto e as propriedades físico-químicas das superfícies. Este capítulo apresenta alguns fundamentos relacionados com a adesão como, por exemplo, as forças envolvidas e as teorias da adesão.

3.2 Adesão e adesivos

O fenómeno de adesão entre dois corpos é um tópico altamente interdisciplinar, o que frequentemente provoca interpretações diferentes de um mesmo fenómeno por autores de áreas distintas [1]. O próprio termo adesão pode assumir significados distintos. Forças intermoleculares actuantes numa interface causam o fenómeno da adesão. Por outro lado, o termo adesão também é empregue como referência à energia necessária para romper uma ligação adesiva. Ou seja, o primeiro significado refere-se a um fenómeno interfacial, enquanto o segundo está ligado à dissipação de energia ao longo de todo um volume da ligação adesiva, quando esta é solicitada por um esforço de separação.

Os materiais denominados adesivos são aqueles que promovem a adesão entre dois substratos, pela acção de forças intermoleculares. Portanto, a adesão é o fenómeno interfacial ou a energia de separação de dois substratos, enquanto o adesivo é o material que promove a união entre os mesmos [2].

Para perceber a adesão é necessário, em primeiro lugar, compreender as forças envolvidas entre átomos ou moléculas para depois aplicar este conhecimento ao que ocorre nas superfícies e interfaces.

No entanto, a adesão envolve outros factores importantes como, por exemplo, o acabamento superficial dos substratos e o contacto interfacial, onde se inclui a molhagem, espalhamento e a energia livre de superfície. Estes assuntos e as teorias habitualmente consideradas para explicar o mecanismo da adesão, são introduzidos nos sub-capítulos seguintes.

3.3 Forças de adesão

Existem diversos tipos de forças que contribuem para a resistência dos adesivos e para a resistência das juntas adesivas em que participam. A adesão surge quando os átomos ou as moléculas de uma superfície de um corpo estão suficientemente próximas dos átomos ou moléculas da superfície de outro corpo para, assim, permitir a ligação com as respectivas forças de ligação. A distância entre os átomos ou moléculas dos dois corpos deve ser da ordem de grandeza de alguns angströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Em última análise, estas forças são as forças fundamentais de ligação química que ligam os materiais. A ligação química entre átomos ocorre porque há uma diminuição global da energia potencial do átomos no estado ligado. Em geral, as ligações químicas entre átomos podem ser classificadas em dois grupos: ligações primárias ou fortes e ligações secundárias ou fracas [4]. As ligações primárias são mais resistentes que as ligações secundárias, manifestando-se estas últimas a distâncias mais consideráveis, tal como mostra a Figura 3.1 e a Tabela 3.1.

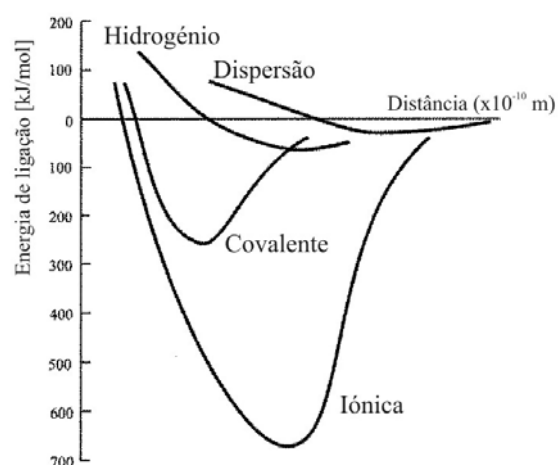


Figura 3.1 – Comparação das energias e das distâncias de ligação [3].

Tabela 3.1 – Tipos de ligações e energias de ligação (adaptação a partir das ref's. [3] e [5]).

Tipo de ligação		Energia [kJ/mol]	Distância [Å]
Ligações primárias interatómicas			
Ligações químicas	Iónica	600 a 1100	1 a 6
	Covalente	60 a 700	
	Metálica	110 a 350	
Ligações secundárias interatómicas e intermoleculares			
Ligações do tipo van der Waals	London	0,08 a 40	2 a 6
	Debye	até 2	
	Keesom	4 a 20	
Ligações de hidrogénio		até 40	3
Ligações dador-receptor			
	Interacções ácido-base (Bronsted)	até 1000	
	Interacções ácido-base (Lewis)	até 80	

1 Kcal = 4,19 kJ

$1,602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$

As **ligações atômicas primárias**, que originam forças interatômicas relativamente fortes, podem ser subdivididas nas três classes seguintes [4, 6]:

- a) **Ligações iônicas.** Neste tipo de ligação, ocorrem forças interatômicas relativamente intensas, resultantes da transferência de electrões de um átomo para outro, o que origina iões que se ligam uns aos outros por forças de Coulomb (atração entre iões carregados positivamente e negativamente). A ligação iónica é uma ligação não direccionada relativamente forte. As energias de ligação, que geralmente variam na faixa entre 600 e 1500 kJ/mol (3 a 8 eV/átomo), são relativamente altas, o que é reflectido na forma de temperaturas de fusão elevadas. Os materiais iónicos são, por característica, materiais duros e quebradiços e, além disso, isolantes eléctricos e térmicos.
- b) **Ligações covalentes.** São caracterizadas por forças interatômicas relativamente intensas que têm origem na partilha de electrões, formando-se uma ligação de direcção localizada. Este tipo de ligação resulta da partilha de pares de electrões entre partículas sem carga. Nesta ligação as configurações electrónicas estáveis são adquiridas pela partilha de electrões entre átomos adjacentes. Dois átomos ligados de maneira covalente irão cada um contribuir com pelo menos um electrão para a ligação, e os electrões partilhados podem ser considerados como pertencentes a ambos os átomos. Muitas moléculas elementares de não-metais (H_2 , Cl_2 , F_2 , etc.), bem como moléculas contendo átomos diferentes, tais como CH_4 , H_2O e HF , são ligadas covalentemente. Além disso, este tipo de ligação é encontrado em sólidos elementares, como o diamante e o silício. Os materiais poliméricos tipificam esta ligação, sendo a estrutura molecular básica uma longa cadeia de átomos de carbono que se encontram ligados entre si de maneira covalente, através de duas das quatro ligações disponíveis em cada átomo. As duas ligações restantes são normalmente partilhadas com outros átomos, que também se ligam covalentemente. As ligações covalentes podem ser muito fortes, como no diamante, ou podem ser muito fracas, como ocorre no bismuto. As energias de ligação geralmente variam na faixa entre 60 e 800 kJ/mol.
- c) **Ligações metálicas.** Esta ligação primária, encontrada em metais e suas ligas, é caracterizadas por forças interatômicas relativamente intensas com origem na partilha de electrões, de uma forma deslocalizada, e produzindo ligações não direccionadas fortes entre átomos. Os electrões partilhados não se encontram ligados a qualquer átomo em particular no sólido e estão mais ou menos livres para se movimentar ao longo de todo o metal. As energias de ligação geralmente variam na faixa entre 68kJ/mol (0,7 eV/mol) para o mercúrio e 850 kJ/mol (8,8 eV/mol) para o tungsténio.

As **ligações secundárias, ligações de van der Waals, ou ligações físicas** são fracas quando comparadas às ligações primárias ou químicas. As energias de ligação são tipicamente da ordem de apenas 10 kJ/mol (0,1 eV/mol). Ligações secundárias existem entre virtualmente todos os átomos ou moléculas, mas a sua presença pode ficar obscurecida se qualquer um dos

três tipos de ligação primária estiver presente. As forças de ligações secundárias surgem de dipolos atômicos ou moleculares. Essencialmente, existirá um dipolo eléctrico sempre que houver alguma separação entre as fracções positiva e negativa de um átomo ou molécula. A ligação resulta da atracção coulombiana entre a extremidade positiva de um dipolo e a região negativa de um dipolo adjacente. As interacções de dipolo ocorrem entre dipolos induzidos (não permanentes), entre dipolos induzidos e moléculas polares (que possuem dipolos permanentes) e entre moléculas polares.

- a) **Ligações entre dipolos não permanentes (forças de dispersão ou de London).** Um dipolo pode ser criado ou induzido em um átomo ou molécula que seja normalmente simétrico (distribuição espacial dos electrões simétrica em relação ao núcleo). De facto, todos os átomos experimentam constantes movimentos vibracionais, que podem causar distorções instantâneas e de curta duração nessa simetria eléctrica em alguns átomos ou moléculas, com a consequente criação de pequenos dipolos eléctricos. Um desses dipolos pode, por sua vez, produzir um deslocamento na distribuição electrónica de uma molécula ou átomo adjacente, induzindo esta segunda molécula ou átomo a tornar-se também num dipolo, que é, então, fracamente atraído ou ligado ao primeiro.
- b) **Ligações entre dipolos não permanentes e moléculas polares (forças de Debye).** Algumas moléculas apresentam dipolos permanentes em virtude de um arranjo assimétrico das regiões carregadas positivamente e negativamente. Estas moléculas são chamadas moléculas polares e também podem induzir dipolos em moléculas adjacentes e, assim, irá formar-se uma ligação como resultado das forças atractivas entre as duas moléculas.
- c) **Ligações entre dipolos permanentes (forças de Keesom).** Estas forças existem entre moléculas polares adjacentes. O pólo positivo de um dos dipolos atrai o pólo negativo do outro.

O tipo de ligação secundária mais forte, a **ligação de hidrogénio**, é um caso especial de ligação envolvendo moléculas polares. O tamanho bastante pequeno do átomo de hidrogénio é o factor que diferencia as interacções por pontes de hidrogénio das interacções dipolo-dipolo normais. Esta ligação é característica de moléculas fortemente polares que possuem um átomo de hidrogénio ligado por covalência a um átomo muito electronegativo, tal como o de azoto (N), o de oxigénio (O) ou o do flúor (F). Nesta ligação, o único electrão do hidrogénio é partilhado com o outro átomo e, assim, a extremidade da ligação contendo o hidrogénio consiste essencialmente num protão isolado, carregado positivamente. Esta extremidade carregada da molécula, altamente positiva, é capaz de exercer uma grande força de atracção sobre a extremidade negativa de uma molécula adjacente. Basicamente, este protão isolado forma uma ponte entre dois átomos carregados negativamente.

Interacções do tipo dador-receptor, como as **interacções ácido-base**, podem ocorrer na interface entre dois substratos, resultando em adesão. As interacções ácido-base tornaram-se

bastante populares recentemente para descrever o fenómeno de adesão [7, 8]. De acordo com alguns autores [9], as interacções que actuam sempre numa interface são as resultantes das forças de dispersão, seguidas das interacções ácido-base, quanto à frequência de ocorrência. Estas interacções incluem as reacções Bronsted-Lowrey nas quais uma base (p.ex. NaOH) reage com um ácido (por exemplo, H_2SO_4) para dar um sal (neste caso, Na_2SO_4) e água. Estas interacções são relacionadas com as duas definições de ácidos e bases conhecidas como:

- Bronsted-Lowrey, que define um ácido como um protão dador e uma base como um protão receptor.
- Lewis, que define um ácido como um receptor de electrão e uma base como um dador de electrão.

Apesar das forças de ligação anteriormente referidas, quando encostamos as superfícies de dois corpos não ocorre a junção entre eles por adesão. Tal acontece porque qualquer superfície sólida possui rugosidade que impede a aproximação intermolecular ideal para a auto-adesão. Por exemplo, um acabamento por polimento permite a obtenção de uma superfície com rugosidade média, R_a , da ordem dos $0,1\ \mu\text{m}$ ($1000\ \text{\AA}$), ao passo que as forças de van de Waals (as forças intermoleculares de maior alcance) são efectivas para distâncias da ordem de apenas $5\ \text{\AA}$. De facto, tal como pode ser observado na Figura 3.2 as forças de ligação tornam-se rapidamente desprezáveis quando a distância entre pontos activos (zonas onde se produzem forças de ligação) passa a ser superior a $5\ \text{\AA}$.

Assim, justifica-se a necessidade dos adesivos, os quais são materiais que possuem mobilidade molecular suficiente para proporcionar o contacto íntimo com as superfícies de uma junta adesiva, permitindo a actuação das forças intermoleculares. Excepção a esta regra são as superfícies cuja viscosidade é suficientemente baixa para que sofram deformação plástica, eliminando assim o efeito da rugosidade superficial. Filmes poliméricos muito finos também apresentam propriedades auto-adesivas, isto em função da reduzida espessura que permite a fácil acomodação do filme sobre as superfícies.

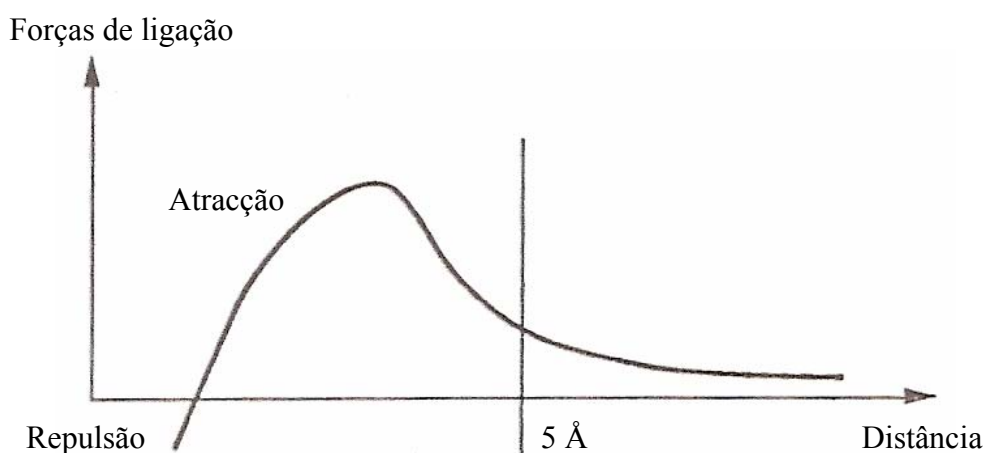


Figura 3.2 – Forças de ligação em função das distâncias interatómicas e intermoleculares.

3.4 Contacto interfacial

Neste sub-capítulo são abordados assuntos essenciais para a ligação adesiva, como por exemplo a molhagem, o espalhamento e a energia livre entre um sólido e um líquido. Para obter-se uma ligação satisfatória entre o adesivo e a superfície do substrato, é necessário que o adesivo se espalhe facilmente sobre toda a superfície, ou seja, é necessário que a superfície possua uma boa molhagem. Pode assim definir-se molhagem como sendo a capacidade de um líquido se espalhar numa superfície sólida.

A molhagem está intimamente relacionada com a energia livre de superfície e a tensão de superfície. A energia livre de superfície, ou simplesmente energia de superfície, pode ser vista como a força de atracção de uma superfície. Quando uma tinta à base de água é impressa numa superfície com uma força de atracção baixa a adesão será muito baixa e a tinta poderá ser facilmente limpa. O nível de energia da superfície pode ser aumentado com tratamento de Corona ou de chama, que irão aumentar o número de ligações disponíveis na superfície à medida que as longas cadeias de polímeros se partem. O resultado é o aumento da energia de superfície com consequente aumento da molhagem.

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem mover-se livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atractivas e repulsivas), agindo em todas as direcções, estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para o interior do líquido (Figura 3.3). Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. É justamente a diferença entre as energias das moléculas na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície, expressa como energia por unidade de área, mJ/m^2 .

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de igual volume mas com a menor área superficial. Da mesma forma, um líquido espalha-se num sólido com uma maior energia de superfície mas não num com uma menor energia de superfície. Assim, quanto maior for a energia de superfície do sólido relativamente à do líquido mais facilmente este se espalha pela superfície do sólido. Pelo contrário, um líquido não se espalha numa superfície sólida com uma energia de superfície inferior à do líquido.

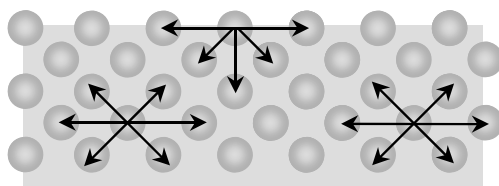


Figura 3.3 – Forças actuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

A tensão superficial de um líquido pode ser directamente medida da forma de uma gota pendente, que está prestes a cair da ponta de um doseador. A tensão superficial pode ser vista como uma “força de contracção” que segura as moléculas umas com às outras, tal como uma membrana elástica. Um exemplo que ajuda a entender o efeito da tensão superficial da água é o facto de alguns insectos poderem andar em cima da água. É também o efeito da tensão superficial da água que permite que um pequeno clip flutue.

A energia de superfície e a tensão de superfície são dimensionalmente equivalentes mas numericamente iguais, e os termos são geralmente usados quase sem distinção. Ambas são representadas pela letra grega γ .

Uma gota de líquido sobre uma superfície sólida pode ser descrita pelo ângulo de contacto, θ , entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido no ponto de contacto sólido-líquido-vapor, conforme indica a Figura 3.4. Nesta figura estão também representadas as componentes da tensão superficial. A medição do ângulo de contacto, constitui um método clássico para determinar energias livres entre um sólido e um líquido, a uma distância mínima de equilíbrio [10]. O cosseno do ângulo de contacto é uma medida da energia de coesão do líquido, γ_L , e energia de adesão entre o líquido e o sólido, O ângulo formado por um líquido sobre uma superfície sólida está directamente relacionado com a molhabilidade da superfície por esse líquido.

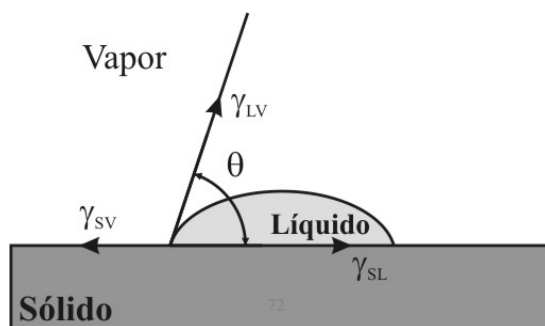


Figura 3.4 – Ângulo de contacto e componentes da tensão superficial.

A tensão superficial de um líquido em equilíbrio com o vapor, γ_{LV} , e o ângulo de contacto de uma gota de líquido na superfície do sólido, estão relacionados pela equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Eq. 3.1})$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

em que γ_{LV} representa a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o seu vapor, γ_{SV} a do sólido e γ_{SL} a tensão interfacial sólido-líquido.

Quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não se espalha, mas quando $\theta = 0^\circ$ o líquido molha o sólido completamente e espalha-se espontânea e livremente sobre a superfície a uma velocidade que depende de factores como a viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície. Para que ocorra molhagem espontânea é preciso que:

$$\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Neste caso pode definir-se um coeficiente de espalhamento, S , dado por:

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Quando $S > 0$ o líquido espalha-se espontaneamente e molha completamente uma superfície sólida. É possível fazer um líquido espalhar-se sobre uma superfície sólida mesmo quando $\theta > 0^\circ$ mas, neste caso, é necessário aplicar uma pressão sobre o líquido.

O trabalho de adesão, W_A , entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré [11]:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Na equação de Young, a superfície sólida está em equilíbrio com o vapor e a energia correspondente é γ_{SV} . Contudo, a energia de superfície de um sólido coberto por uma camada de vapor adsorvido é menor do que uma superfície no vazio (γ_S ou γ_{S0}), sendo a diferença dada pela quantidade conhecida como a pressão de espalhamento, π :

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi \quad (\text{Eq. 3.6})$$

No caso dos líquidos, a tensão superficial corresponde a um valor de equilíbrio e não varia com o meio, ou seja $\gamma_L = \gamma_{LV}$.

Assim, a equação de Dupré (3.5) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$W_A = \gamma_{SV} + \pi + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Combinando-se as equações (3.2) e (3.7) obtém-se a equação Young-Dupré:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) + \pi \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, γ_{SV} e γ_S são iguais e representam a energia de

superfície do sólido numa atmosfera qualquer. Devido a esta igualdade temos $\pi = 0$ e a equação Young-Dupré, para este caso, vem:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} .

Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então:

$$W_A = 2\gamma_{LV} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial, é denominada trabalho de coesão do líquido [12-14]. Portanto, um ângulo de contacto igual a zero observa-se quando o trabalho de adesão líquido-sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido espalha-se pela a superfície sólida quando as forças de atracção líquido-sólido igualam ou superam as forças de atracção líquido-líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$ e o trabalho de adesão líquido-sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

Fowkes [15] propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interacções dispersivas (γ^d) e não-dispersivas, também chamadas de polares (γ^p):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Fowkes propôs ainda que apenas interacções dispersivas contribuiriam para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_A = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Com isto, a equação de Young-Dupré pode ser escrita:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

A equação anterior fornece um método para estimar o valor de γ_S^d e não da energia total γ_S , a partir de uma única medida do ângulo de contacto, onde apenas forças dispersivas actuem no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

Owens e Wendt [16] e Kaelble [17] estenderam a equação de Fowkes para uma forma mais geral:

$$W_A = 2\left(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d\right)^{1/2} + 2\left(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

que, combinada com a equação (3.13) fornece:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\left(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d\right)^{1/2} + 2\left(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

onde os sobrescritos (d) referem-se às componentes de dispersão (não-polar) e (p) às componentes polares (não-dispersivas) incluindo todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo, pontes de hidrogénio, etc.

A equação (3.15) fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos (γ_{LV} será igual à soma das componentes de dispersão e polar), com a medida do ângulo de contacto pode-se facilmente determinar γ_S^d e γ_S^p resolvendo a equação (3.15). Somando as componentes de dispersão às polares, encontra-se a energia de superfície do sólido. Um dos métodos disponíveis para medir o ângulo de contacto líquido/sólido é o da gota sésil.

Existem vários modelos de cálculo que utilizam as leituras do ângulo de contacto de um ou mais líquidos de teste, para calcular a energia de superfície. O problema com estes modelos é que eles dão resultados ligeiramente diferentes entre si. Por isso, uma superfície, que é suposta ter um nível de energia de superfície fixo, pode dar resultados diferentes dependendo do modelo usado. De facto, existe ainda actualmente uma grande controvérsia sobre qual o método mais adequado para determinar a energia de superfície a partir da medição de ângulos de contacto. Talvez o método de cálculo correcto esteja ainda por estabelecer.

Tomando em consideração as energias livres superficiais podemos dividir as superfícies dos sólidos em dois grandes grupos:

- superfícies de elevada energia em que o valor de γ varia na faixa entre 500 e 5000 mJ/m². Neste grupo estão, por exemplo, os metais e os seus óxidos, vidro e diamante.
- superfícies de baixa energia em que o valor de γ varia na faixa entre 5 e 100 mJ/m². Inclui-se aqui a maioria dos sólidos orgânicos e os materiais poliméricos.

Zisman citado por Kinloch [5], verificou a existência de uma relação quase linear entre o cosseno do ângulo de contacto e a tensão de um grande número de líquidos para uma superfície de baixa energia. Assim, foi possível definir uma tensão ou energia superficial crítica, γ_c , como sendo o valor da tensão superficial do líquido para que este quase, e somente quase, se espalhe espontaneamente sobre o sólido. A Tabela 3.2 apresenta a tensão crítica de

vários materiais. Para as superfícies sólidas de baixa energia, os valores da energia de superfície (γ_s) e da energia superficial crítica (γ_c) são geralmente bastante próximos. Contudo, para os metais os valores das energias anteriormente referidas podem significativamente diferir entre si.

Tabela 3.2 – Tensão de superfície crítica para vários materiais [3].

Sólidos	γ_c (mJ/m ²)
Cobre	≈ 1000
Alumínio	≈ 500
Aço	≈ 100
Grafite	924
CFRP (abrasão)	58 (valor teórico)
Epóxico	47
Polycarbonato	46
PMMA	39
PVC	39
PE	31
Teflon [®]	18
Silicone	24
Líquidos	γ_L (mJ/m ²)
Epóxico	47
Óleo lubrificante	29
Água	73

A partir da Figura 3.5 observa-se que quanto maior for a tensão superficial crítica do substrato (γ_c), relativamente à energia superficial do adesivo epóxico, mais facilmente este se espalha sobre a superfície do substrato, ou seja, melhor é a molhagem. Assim, para uma molhagem espontânea e boa adesão, deve escolher-se um adesivo com energia de superfície menor que a energia superficial crítica da superfície à qual será aplicado.

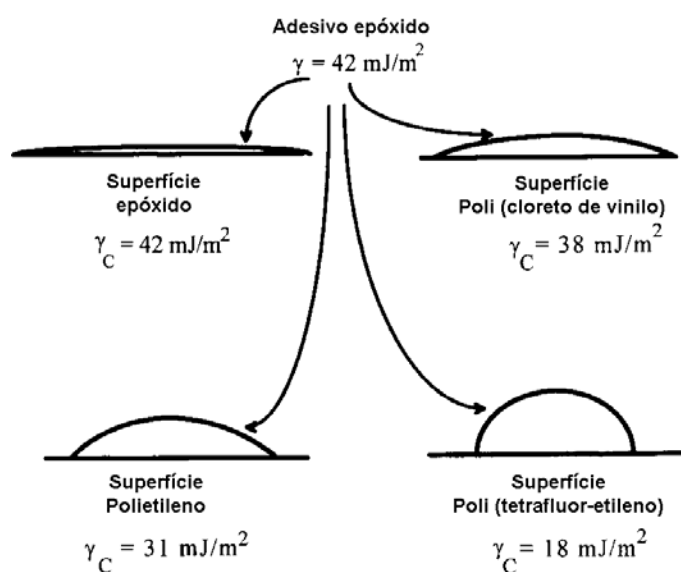


Figura 3.5 – Espalhamento de um epóxico sobre superfícies sólidas com tensões superficiais críticas diferentes [8].

3.5 Teorias da adesão

Na ligação de um adesivo a uma superfície intervém um conjunto de forças mecânicas, físicas e químicas que se sobrepõem e influenciam. Pode-se distinguir o encravamento mecânico causado pela ancoragem mecânica do adesivo nos poros e irregularidades da superfície, as forças electrostáticas relativas às diferenças de electronegatividades dos substratos a ligar, e outros mecanismos de adesão incluindo as forças intermoleculares e químicas que ocorrem na interface de sistemas heterogéneos [3].

Com o objectivo de explicar o mecanismo de adesão desenvolveram-se ao longo do tempo diversas teorias. Contudo, não existe uma teoria unificadora baseada nos princípios físico-químicos dos materiais que consiga explicar a adesão de uma forma completa e geral. Nenhuma teoria faz a completa conexão entre a adesão, as propriedades físicas dos adesivos e dos aderentes, com a resistência efectiva de uma ligação adesiva. As teorias mais divulgadas são a teoria electrostática, a teoria da difusão, a teoria da adsorção e a teoria mecânica.

a) Teoria electrostática ou electrónica

Esta teoria implica a transferência de electrões entre duas superfícies. As superfícies sólidas também podem ser caracterizadas como electropositivas (bases) ou electronegativas (ácidas). Neste caso a ligação adesiva deve-se à transferência de carga do material electropositivo para o electronegativo. Esta teoria foi inicialmente estudada e apresentada por Deryaguin et al. [18, 19] e, segundo eles, o fenómeno da adesão poderia ser essencialmente explicado pela electrostática. A Figura 3.6 mostra um esquema representativo desta teoria.

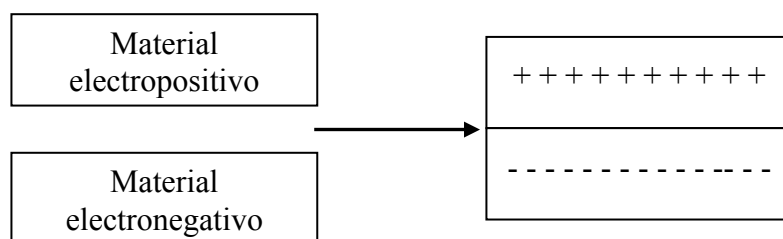


Figura 3.6 – Esquema da formação de uma ligação adesiva por transferência de carga do material electropositivo para um material electronegativo.

No entanto, existe alguma controvérsia no sentido em que as forças electrostáticas podem não ser a causa, mas apenas o resultado, de uma junta resistente.

b) Teoria da difusão

Segundo esta teoria a adesão desenvolve-se quando dois substratos são solúveis e existe mobilidade molecular suficiente para que ocorra a difusão entre as superfícies em contacto.

Como resultado da inter-difusão deixa de existir uma verdadeira interface entre as duas superfícies, tal como esquematizado na Figura 3.7.

Neste caso, para a obtenção de uma boa adesão, o adesivo e o aderente deverão ser poliméricos, que tenham capacidade de movimento e que sejam compatíveis e miscíveis. Situações em que o adesivo e o aderente são mutuamente solúveis são relativamente raras mas pode ser aplicada num número limitado de casos. A indústria do PVC usa um adesivo (Deceunink Decocol) para ligar este tipo de material. Contudo, este adesivo não é para aplicações estruturais [20]. Esta teoria tem particular interesse para a ligação entre polímeros por soldadura através de solventes ou soldadura por acção térmica ou por ultrasons. Em interfaces entre polímeros e metais não se considera a ocorrência deste mecanismo de adesão [21].

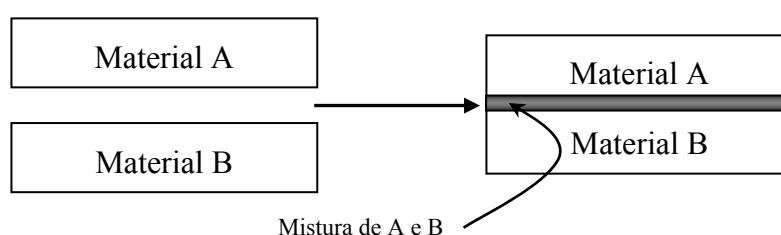


Figura 3.7 – Esquema da formação de uma ligação por difusão.

c) Teoria da adsorção

Tal como já foi referido, não existe uma teoria universal que justifique, para todos os casos, o mecanismo de adesão. Contudo, a teoria da molhagem/adsorção é a mais aplicada e aceite para explicar os fenómenos interfaciais.

Esta teoria explica o mecanismo de adesão através das forças interatómicas e intermoleculares desenvolvidas nas superfícies do adesivo e do substrato quando se estabelece um íntimo contacto molecular na interface. Com este contacto os defeitos na interface serão minimizados ou eliminados. Este tipo de contacto ocorre quando o adesivo se espalha espontaneamente sobre a superfície do substrato, isto é, possua uma boa molhagem.

As forças podem ser de dois tipo: primárias ou secundárias. O mecanismo de adesão em muitas ligações com adesivos envolve apenas forças secundárias interfaciais, sejam elas pontes de hidrogénio ou ligações van der Waals. As ligações por pontes de hidrogénio são características de compostos hydrogenados cujas moléculas contém átomos de flúor, oxigénio, enxofre ou azoto. As forças de van der Waals ocorrem entre duas quaisquer moléculas em contacto pelo que estão presentes em todas as ligações adesivas. Também pode envolver ligações do tipo electrão dador-receptor ou interações ácido-base.








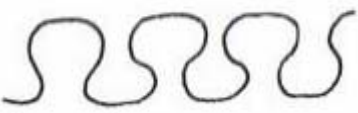
Em certas situações podem-se formar vários tipos de ligações primárias através da interface tais como, as ligações covalentes ou iónicas. Estas ligações são fortes e contribuem

significativamente para a adesão intrínseca em alguns casos. O uso de agentes de ligação e de promotores de adesão ajudam a fixar o adesivo à superfície por reacção química. No entanto, são as forças secundárias que geralmente estão envolvidas no processo de adesão entre a superfície do substrato e o adesivo.

d) Teoria mecânica

Neste caso a força de adesão predominante corresponde à fixação (ancoragem) do adesivo nas irregularidades da superfície do substrato. Segundo esta teoria, para uma boa adesão, a superfície a colar deve apresentar uma micro-morfologia adequada, devendo seleccionar-se um adesivo com viscosidade suficientemente baixa para preencher completamente os detalhes da superfície. Arrowsmith [22], citado por Alphonsus V. Pocius [8], fez uma das melhores demonstrações do efeito da rugosidade da superfície na adesão. Os resultados deste trabalho estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Energia de arrancamento quando um adesivo epóxico é removido de uma chapa de cobre em função da rugosidade da superfície [22].

Topografia	Representação esquemática da superfície	Energia de arrancamento [kJ/m ²]
<hr/> Chapa de cobre <hr/>		
Plano		0,66
Plano + dendrites com 0,3 µm		0,67
Plano + dendrites com 0,3 µm + oxidação		0,77
Pirâmides 3 µm (alto-ângulo)		1,0
Pirâmides 2 µm (baixo-ângulo) + dendrites com 0,3 µm		1,3
Pirâmides 2 µm (baixo-ângulo) + dendrites com 0,3 µm + oxidação		1,5
Pirâmides 3 µm (alto-ângulo) + dendrites com 0,3 µm + oxidação		2,4
<hr/> Chapa de níquel <hr/>		
Estrutura alveolar		2,3

A partir da tabela anterior verifica-se que, neste caso, o nível de rugosidade da superfície aumenta a oportunidade de ancoragem do adesivo e, assim, a adesão também aumenta.

Packman [23, 24] observou que uma topografia microfibrosa aumenta a resistência da ligação entre o polietileno (como adesivo *hot-melt*) e substratos metálicos.

A rugosidade das superfícies pode ser alterada por processos mecânicos, químicos e físicos. Com estes processos é possível aumentar a rugosidade da superfície do substrato, o que permite aumentar a área de contacto e ancoragem mecânica do adesivo, mas também permite a remoção de camadas superficiais indesejáveis das superfícies a colar.

Para que o encravamento do adesivo nas irregularidades da superfície seja conseguido é necessário que o adesivo molhe convenientemente o substrato e possua as propriedades relógicas adequadas para penetrar nos poros e aberturas num tempo razoável. Face ao referido conclui-se que a energia de superfície do substrato deve ser maior que a do adesivo e este deve apresentar uma viscosidade adequada preencher as cavidades superficiais.

Tal como veremos na parte experimental deste trabalho, o aumento da rugosidade dos substratos de polietileno e polipropileno prejudica significativamente a resistência da ligação adesiva, promovida por adesivos acrílicos. Neste caso, como a energia de superfície dos substratos é muito baixa o adesivo tem dificuldade em molhar e espalhar-se na superfície do substrato. Por conseguinte, os vales da rugosidade superficial não são preenchidos por adesivo ocorrendo a formação de poros (vazios ou bolhas de ar) na interface substrato-adesivo. A presença destes vazios diminui a resistência da ligação adesiva.

Assim, tal como acontece com as outras teorias, existem vários exemplos que demonstram a existência de adesão mesmo na ausência dos factores que esta teoria defende, ou seja, a existência de irregularidades na superfície [25-27]. A verificação de que se pode obter uma boa adesão entre superfícies lisas não confere grande universalidade a esta teoria.

Ao longo deste capítulo apresentou-se os mecanismos e as forças que podem estar envolvidas para promover a adesão entre a superfície de um substrato e um adesivo. Contudo, as juntas reais não são tão resistentes como a teoria o sugere. Esta discrepância deve-se fundamentalmente a três factores:

- à existência duma camada fraca à superfície do substrato: geralmente um qualquer material apresenta impurezas ou outras partículas que contaminam a superfície (p.ex.: óleo, água, pó, etc.). Esta camada superficial, que apresenta baixa coesão e fraca ligação à superfície do material, é designada por *Weak Boundary Layer* e dificulta a ligação adesiva. Em regra, para criar uma adequada ligação adesiva, a camada fraca deve ser removida ou modificada para que seja coesivamente forte.

- à concentração de tensões: numa junta a distribuição das tensões não se distribui uniformemente por toda a área de contacto. Numa junta de sobreposição simples ocorre uma concentração de tensões nas extremidades da zona de sobreposição diminuindo a resistência da junta.
- à existência de irregularidades na superfície como, por exemplo, a defeitos, vazios e outras irregularidades que podem causar concentração de tensões durante a solicitação da junta adesiva.

Capítulo 4

PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS

4.1 Introdução

Anteriormente apresentaram-se alguns critérios para a obtenção de uma boa ligação adesiva. Esses critérios foram baseados em teorias relacionadas com o fenómeno da adesão e em dados empíricos. Contudo, quando uma ligação adesiva é usada na indústria verifica-se que as superfícies não apresentam os atributos como, por exemplo, a energia de superfície e rugosidade, que conduziram aos critérios anteriormente apresentados. A maioria dos materiais poliméricos usados industrialmente (plásticos) não se encontra no estado químico puro mas sim combinados com outros elementos (plastificantes, antioxidantes, desmoldantes, etc.). Além disso, muitos plásticos não têm na sua composição química um peso molecular único e os materiais de baixo peso molecular frequentemente migram para a superfície, especialmente nos plásticos semi-cristalinos. O uso de adesivos em plásticos tem mais problemas para além dos causados pelas espécies de baixo peso molecular expelidas para a superfície. Os plásticos são materiais com baixa energia de superfície e a maioria dos adesivos de alta resistência não molha espontaneamente as suas superfícies. Como já foi referido, o uso de um adesivo de alta resistência (e portanto com elevada energia de superfície) numa superfície de baixa energia deverá ser imediatamente considerado como problemático. Por este motivo, para os termoplásticos, o principal objectivo do tratamento superficial é aumentar tanto quanto possível a energia de superfície dos substratos.

A durabilidade e resistência da junta são as principais razões que justificam a preparação das superfícies antes de realizar a ligação adesiva. Os tratamentos das superfícies dos aderentes realizados antes da aplicação do adesivo, geralmente designados por pré-tratamentos, podem causar um ou a combinação dos seguintes efeitos [28]:

- a) **Remoção de material da superfície** do aderente que apresente fraca coesão, ou que não adere ao substrato ou ao adesivo com resistência suficiente. Este material pode constituir uma camada fracamente ligada (*Weak Boundary Layer*) e, assim, afectar negativamente a ligação adesiva. Nos plásticos, o pó e outras partículas contaminadoras, aditivos, agentes desmoldantes e material de baixo peso molecular contribuem para a formação da camada fraca. Estes materiais devem ser removidos ou quimicamente modificados para proporcionar uma camada coesiva e devidamente ligada à superfície do plástico.
- b) **Modificação química da superfície** para aumentar a energia de superfície do polímero, nomeadamente a componente polar. As forças polares contribuem na ligação adesiva se

os substratos e o adesivo apresentarem grupos químicos polares. Como se pode observar da Tabela 4.1 a componente polar de alguns polímeros é bastante baixa. O polipropileno e o polietileno são mesmo apolares. Os grupos polares podem ser introduzidos por determinados tratamentos.

- c) **Alteração da topografia da superfície** para lhe conferir uma rugosidade que permita a ancoragem do adesivo.

Tabela 4.1 – Parâmetros da energia de superfície para diversas superfícies sólidas [8].

Sólido	Componente dispersiva: γ_S^d (mJ m⁻²)	Componente polar: γ_S^p (mJ m⁻²)	Energia de superfície: γ_S (mJ m⁻²)
Polietrafluor-etileno (PTFE)	18,6	0,5	19,1
Polipropileno (PP)	30,2	0,0	30,2
Polietileno (PE)	33,2	0,0	33,2
Poli(metacrilato de metilo)	35,9	4,3	40,2
Nylon 66 (PA66)	35,9	4,3	40,2
Poli(cloreto de vinilo) (PVC)	40,0	1,5	41,5
Poliestireno (PS)	41,4	0,6	42,0
Óxidos			
SiO ₂	78	209	287
Al ₂ O ₃	100	538	638
Fe ₂ O ₃	107	1250	1357

Para as poliolefinas, e de uma forma geral para os termoplásticos, os tratamentos habitualmente utilizados são o tratamento por descarga de Corona [29-31], por chama [32-35] e por plasma [36-43]. Neste capítulo são apresentados os principais tratamentos de superfície utilizados em materiais poliméricos.

4.2 Descarga de Corona

O tratamento corona é um dos processos mais populares para preparar superfícies poliméricas, nomeadamente as poliolefinas. Neste tratamento é aplicada uma descarga eléctrica à superfície do material que provoca a ionização das moléculas do gás (geralmente ar). Trata-se essencialmente de um plasma instável a funcionar à pressão atmosférica. Neste processo é feito um bombardeamento da superfície do polímero com partículas excitadas que possuem energias inferiores a 15 eV. Para se ter uma ideia, ligações covalentes podem ser quebradas com muito menos energia. Como exemplo temos as ligações

carbono-carbono e carbono-hidrogénio, que possuem energias de ligação de 2,54 e 3,79 eV respectivamente. Sendo assim, com este bombardeamento são formados radicais livres na superfície do filme que se rearranjam com átomos de oxigénio, azoto, moléculas de água e grupos OH, formando grupos funcionais que proporcionam polaridade à superfície e que aumentam a molhabilidade e a adesão da sua superfície [44].

O tratamento corona é amplamente utilizado na indústria de conversão de filmes plásticos, embora apresente problemas como falta de uniformidade e necessidade de alta voltagem para iniciar a descarga. Isto resulta muitas vezes em tratamento também na face oposta do filme, o que normalmente não é desejado. Menos frequente é a utilização deste processo para tratar plásticos com formas tridimensionais.

4.3 Tratamento por chama

O tratamento por chama também é frequentemente utilizado para modificar superfícies poliméricas, em especial das poliolefinas. A chama utilizada no tratamento do material é produto da combustão entre um combustível (p.ex. metano, propano ou butano) e um elemento oxidante (ar). Esta combustão produz uma complexa reacção exotérmica ou plasma, durante a qual moléculas de oxigénio são dissociadas em átomos de oxigénio livres que bombardeiam a superfície do material introduzindo grupos funcionais contendo oxigénio.

Este tipo de tratamento apresenta uma série de vantagens tais como: pode ser aplicado tanto em filmes como em materiais mais espessos, possibilita alto nível de tratamento, apresenta baixa degradação do tratamento com o tempo, não causa tratamento no lado oposto do material (*back treatment*), não provoca microfuros (*pinholing*), descontamina a superfície do filme, etc. Por outro lado, pode causar problemas na superfície de muitos polímeros devido à alta temperatura da chama, requer acompanhamento constante do nível de tratamento, apresenta limitações de produtividade, reduz a transparência do material, etc. A distância dos queimadores à superfície do polímero, a razão gás/ar e o tempo de tratamento são parâmetros críticos do processo.

4.4 Tratamento por plasma

No tratamento por plasma, a descarga do plasma gera uma nuvem uniforme de gás ionizado sem a presença de descargas eléctricas visíveis, como ocorre com o tratamento corona. Isto acontece porque o plasma é gerado com níveis de voltagem menores do que os usados no processo corona. O efeito do tratamento por plasma sobre um dado material é determinado pelo tipo de reacção química entre a superfície e as espécies reactivas presentes no plasma. Assim, as mudanças que ocorrem nas superfícies do substrato dependem da composição química do polímero e dos gases usados (ar, argon, vapor de água, O₂, N₂, NH₃, H₂, He,

CO₂,...). Cada gás produz um plasma distinto, resultando em propriedades superficiais diferentes nos polímeros tratados. Note-se que os modificadores de superfície podem ir no sentido de uma melhor molhagem ou, pelo contrário, no sentido de uma muito má molhagem consoante os gases utilizados. Por exemplo, o oxigénio, o hélio, o azoto, o gás carbónico aumentam a energia de superfície dos polímeros, enquanto que o CF₄ a diminui.

Trata-se de um tratamento muito eficaz que é usado quando se quer a máxima resistência. O tratamento por plasma aumenta a adesão porque promove a reticulação da superfície dos substratos tornando a superfície mais resistente e difícil de ser arrancada. Além disso, introduz grupos reactivos na superfície, que aumentam a sua molhagem, e aumenta a difusão interfacial por quebra das cadeias moleculares à superfície. A proporção de cada um destes processos depende da química e das variáveis do processo. Tratamentos por plasma envolvendo vários gases têm sido utilizados para alterar as propriedades de adesão das superfícies poliméricas e aumentar a resistência das ligações adesivas [36, 45-49]. Contudo, as superfícies poliméricas tratadas por plasma geralmente não são estáveis por longos períodos de tempo. A molhabilidade da superfície, por exemplo, diminui durante o armazenamento após tratamento [50].

Os tratamentos por plasma referidos são normalmente realizados sob vácuo. Nos últimos anos desenvolveu-se o tratamento por plasma no qual o processo decorre à pressão atmosférica, minimizando assim os custos relativos às câmaras e bombas de vácuo. Os equipamentos actuais apresentam construção mais simples, são disponíveis em vários tamanhos e têm controlo automático. Este tratamento por plasma sob pressão atmosférica, mais fácil de ser aplicado na indústria, tem sido recentemente alvo de vários trabalhos que caracterizam o seu funcionamento, analisam as alterações provocadas na superfície do material e avaliam o seu efeito nas ligações adesivas [51-57].

A partir do trabalho realizado por Green et al. [58], verifica-se que existe um número crescente de pré-tratamentos superficiais usados em poliolefinas. No trabalho referido foram examinados 10 pré-tratamentos. Os seus autores verificaram que os cinco pré-tratamentos corona, por chama, com flúor, por plasma O/N sob vácuo e por plasma sob pressão atmosférica utilizando ar como gás, provocaram grandes modificações na superfície do polímero (PP) e foram os mais efectivos na melhoria da resistência da ligação adesiva. Os outros pré-tratamentos analisados, onde se inclui o tratamento por laser IR, não melhoraram a resistência da ligação adesiva. Constataram ainda que o efeito da micro-rugosidade induzida por estes pré-tratamentos tem pouca influência na adesão, especialmente quando se usam adesivos viscosos como os poliuretanos.

4.5 Revestimento de polímeros

A utilização de revestimentos está geralmente associada a uma vasta gama de necessidades, que podem ser resumidas da seguinte forma:

- melhorar a estética das superfícies;
- proteger as superfícies contra a corrosão;
- alterar as propriedades de atrito e de desgaste das superfícies.

Materiais poliméricos revestidos com finos filmes metálicos, ou de outro tipo, são frequentemente usados nos mais diversos domínios como, por exemplo, na microelectrónica, óptica, protecção térmica, protecção ao desgaste, medicina, embalagens, etc. Neste trabalho pretendemos apresentar os revestimentos como um método alternativo para a preparação das superfícies a colar. Assim, vamos nesta secção abordar algumas das técnicas utilizadas para o revestimento de materiais poliméricos.

Os tratamentos superficiais referidos nos sub-capítulos anteriores são de difícil controlo em ambiente industrial e podem condicionar a escolha do adesivo. Além disso, a durabilidade do tratamento varia entre os diversos polímeros, ou seja, enquanto em alguns polímeros o tratamento superficial mantém-se por várias semanas, em outros a eficácia do tratamento desaparece da superfície em apenas alguns dias ou até horas. As principais razões para a degradação do tratamento superficial são a recombinação dos grupos activos superficiais, bem como a migração destes grupos para o interior do substrato.

Em juntas adesivas, o revestimento da zona de aplicação do adesivo pode ser uma forma alternativa de preparar as superfícies poliméricas (Figura 4.1). Esta alternativa, que não tem sido alvo de estudos científicos, pode permitir uma melhoria da ligação adesiva de polímeros, particularmente daqueles que actualmente são mais difíceis de colar, como as poliolefinas. De facto, o revestimento, desde que apresente boa adesão ao substrato, pode melhorar a resistência da junta e facilitar a preparação da superfície para a operação de colagem. O polímero passa a apresentar na sua superfície uma fina camada metálica, ou à base de um óxido ou de um nitreto, por exemplo. Além disso, pode diminuir os inconvenientes anteriormente referidos sobre a eficácia dos tratamentos superficiais com o passar do tempo.

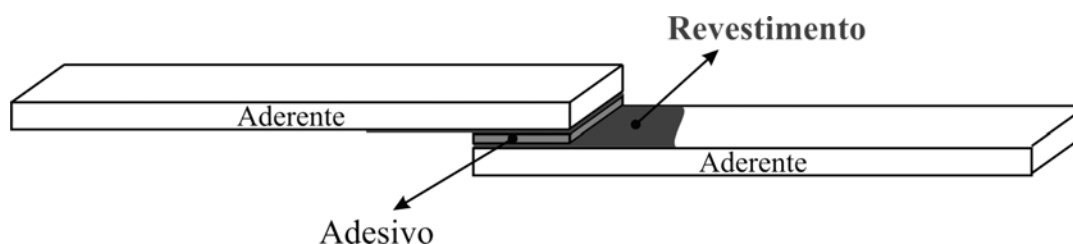


Figura 4.1 – JSS com substratos revestidos na zona de colagem.

As técnicas de deposição mais comuns para revestir materiais poliméricos são baseadas nos processos PVD (*Physical Vapour Deposition*) e CVD (*Chemical Vapour Deposition*).

O processo de deposição PVD consiste basicamente na projecção de material a partir de uma ou mais fontes sólidas, normalmente designadas por alvos, dentro de uma câmara de deposição sujeita ao vácuo. A forma como as partículas são aceleradas a partir do alvo em direcção ao substrato, pode assumir duas formas principais [59]: projecção catódica, também designada por *sputtering*, e evaporação.

No método de evaporação o material a depositar é removido do(s) alvo(s) através de meios térmicos. O alvo, a funcionar como cátodo devido a um aquecimento provocado por indução, corrente eléctrica, feixe de electrões ou arco eléctrico, é sujeito a evaporação, ionização e aceleração das partículas em direcção ao substrato, permitindo a formação do filme sobre o substrato e garantindo uma elevada adesão. Quando o gás é introduzido na câmara, verificam-se colisões entre as moléculas de gás e iões metálicos, dando origem a compostos como, por exemplo, o nitreto de titânio (TiN) e o óxido de silício (SiO₂).

No método de projecção catódica (*sputtering*), a ejeção do material a partir da fonte é provocada pelo bombardeamento da superfície do alvo por um gás iónico, acelerado por uma diferença de potencial aplicada entre o alvo e o substrato. Partículas de dimensão atómica provenientes do alvo são projectadas como resultado da energia cinética transmitida pelos iões de gás que incidiram sobre o alvo. Estas partículas projectadas atravessam a câmara de deposição, e vão depositar-se violentamente sobre o substrato, ou sobre outras partículas já anteriormente projectadas, permitindo assim uma melhor compactação das partículas já presentes sobre o substrato [61]. Este processo mecânico é importante, pois (i) permite uma limpeza prévia das superfícies do substrato, através da expulsão de impurezas provocada pelo choque das partículas atómicas projectadas pelo alvo, (ii) conduz à formação de uma película de transição, entre o substrato e o revestimento, provocada pela mistura forçada/incrustação de átomos provenientes do alvo a velocidade elevada, e (iii) permite uma redistribuição contínua dos átomos já instalados na superfície do revestimento em formação, melhorando a densificação do filme [60]. A Figura 4.2 mostra um esquema que permite observar a forma como este método procede ao revestimento dos substratos.

Existem diversas variantes do processo PVD como, por exemplo, díodo D.C.; tríodo; rádio-frequência; feixe iónico; plasma pulsado e magnetron. Para materiais não condutores, como os plásticos, torna-se necessário utilizar a rádio-frequência como fonte energética. No caso

Projecção Catódica

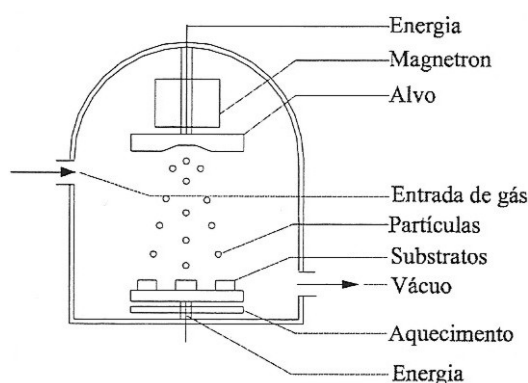


Figura 4.2 – Esquema do método de revestimento por sputtering [60].

dos materiais serem condutores, qualquer uma das fontes de energia, corrente contínua ou rádio-frequência, pode ser aplicada.

O método de projecção catódica apresenta uma vantagem por vezes importante sobre o método de evaporação: permite a deposição a temperaturas a partir dos 50°C, o que é extremamente favorável para a deposição sobre substratos poliméricos ou outros materiais que sejam passíveis de transformações estruturais a temperaturas relativamente baixas. A deposição nas máquinas de projecção catódica é controlada através da potência fornecida ao sistema de ionização e polarização, pressão total dentro da câmara de deposição, caudal do gás injectado na câmara, tensão de polarização aplicada entre o alvo e os substratos e temperatura dos substratos [62]. Este processo de deposição foi utilizado neste trabalho para revestir substratos de polietileno e polipropileno. As condições de deposição bem como os resultados obtidos estão apresentados no capítulo 9.

O processo CVD utiliza precursores voláteis, ou seja, o revestimento do substrato é realizado com base nos gases de alimentação e não numa fonte sólida de material, como no caso do processo PVD. Os constituintes da fase gasosa reagem quimicamente no interior do reactor, sujeito a pressões adequadas ao processo, para formar o material do revestimento. Existem diversas variantes desenvolvidas em torno do processo CVD, como por exemplo a deposição química em fase de vapor assistida a laser, assistida por feixe de electrões, à pressão atmosférica ou a baixa pressão. Esta última variante pode ser assistida por plasma de microondas, rádio-frequência, corrente alternada, corrente contínua ou pulsado. O processo CVD, devido às temperaturas geralmente atingidas, é utilizado mais frequentemente em substratos cuja sensibilidade à temperatura seja reduzida, tais como carbonetos e metais com elevadas temperaturas de transformação de fases.

Uma técnica mais recente designada por deposição química em fase de vapor assistida por plasma (PACVD – *Plasma assisted CVD* ou PECVD – *Plasma enhanced CVD*) é aplicada para revestir substratos termicamente sensíveis como os polímeros, e tornou-se a técnica mais frequentemente utilizada na deposição de revestimentos SiO_x [63]. Na técnica de deposição PECVD, além da temperatura, utiliza-se um plasma gerado por um campo eléctrico. Este plasma acelera os electrões que produzem colisões e assim quebram as moléculas dos gases dando origem a uma série de espécies, tais como: electrões, iões, radicais livres, átomos e moléculas em estado excitado. Estas espécies activadas pela descarga são muito reactivas e tendem a interagir com as superfícies, formando um filme.

Uma característica que torna o PECVD extremamente interessante para o tratamento de materiais é que as propriedades dos revestimentos assim produzidas dependem fortemente dos parâmetros da deposição como, por exemplo, potência, pressão, composição da descarga, fluxo de gases, frequência de excitação, temperatura e polarização do substrato. Portanto, a técnica de PECVD permite a obtenção de filmes com uma ampla gama de propriedades através do controlo dos parâmetros do processo. Esta técnica é utilizada na obtenção de, por

exemplo, camadas isolantes/condutoras com espessuras controladas utilizadas no fabrico de dispositivos electrónicos, filmes transparentes apropriados para aplicações ópticas, camadas anti-reflectoras, revestimentos de lentes e óculos, filmes biocompatíveis, materiais hidrofóbicos convenientes para aplicações em embalagens alimentícias.

Esta técnica permite a deposição de filmes a baixas temperaturas e, além disso, é compatível com outras técnicas de plasma como as associadas ao tratamento de superfícies. Estes dois factores são importantes nomeadamente no revestimento de materiais poliméricos. O primeiro, ou seja as baixas temperaturas de deposição, é importantes porque estes materiais apresentam baixos pontos de fusão (entre 140 e 145°C para o PC, por exemplo). Os tratamentos de superfície por plasma, porque são frequentemente necessários para uma boa adesão do revestimento à superfície polimérica.

De facto, como já foi referido, a energia de superfície dos polímeros ou dos plásticos é geralmente muito baixa para obter boa adesão. Mas pode ser aumentada com um tratamento das superfícies por plasma, realizado antes da deposição do filme. O Processo PECVD permite realizar o pré-tratamento e logo de seguida a deposição do filme sobre o substrato, sem que entre as duas fases ocorra contaminação das superfícies.

Uma revisão mais detalhada sobre estes e outros processos de deposição pode ser feita em [64, 65]. As técnicas de deposição utilizadas para uma variedade de polímeros são resumidas na Tabela 4.2. Em alguns casos, apresentam-se também os pré-tratamentos usados para melhorar a adesão entre o filme depositado e a superfície do polímero. No texto que se segue discutiremos alguns destes resultados.

Em [66] E.M. Bachari et al. analisaram a adesão entre o revestimento de óxido de zinco (ZnO) e o polímero PET para diferentes tratamentos por plasma (argon, argon-O₂(10%), argon-O₂(20%) e CO₂). A deposição do filme foi realizada por *Magnetron sputtering*. Verificaram que a adesão aumentou com qualquer um dos plasmas utilizados mas os melhores resultados foram obtidos com o plasma CO₂.

L. Zajýckova et al. [67] utilizaram o processo PECVD para depositar SiO_x em substratos de policarbonato previamente tratados por plasma argon a diferentes potências RF. Verificaram que o pré-tratamento aumentou significativamente a adesão, especialmente quando foram usadas baixas potências e tempos de tratamento curtos. O valor original da energia de superfície do PC (34 mJ/m) aumentou após o tratamento por plasma árgon, para 73 mJ/m. Contudo, constataram que as superfícies tratadas degradam-se de uma forma relativamente rápida com o tempo.

Tabela 4.2 – Materiais depositados, técnicas de deposição e pré-tratamentos utilizados em polímeros.

Polímero	Material depositado, técnica de deposição e pré-tratamento	Ref.
PET Politereftalato	Óxido de zinco; Magnetron sputtering; Pré-trat.: plasma argon, argon-O ₂ e CO ₂	[66]
	Óxido de silício; Evaporação; Pré-trat.: plasma argon, O ₂ , N ₂	[68]
	Óxido de silício; PECVD; Pré-trat.: plasma O ₂	[69]
	Cu, Cr, alumina, óxido de silício; Sputtering e evaporação (Cu); Pré-trat.: plasma (argon, O ₂) e feixe de iões (argon)	[70]
	Óxido de alumínio; Magnetron sputtering; Pré-trat.: plasma CO ₂	[71-73]
	Óxido de alumínio; Sputtering; Pré-trat.: plasma CO ₂	[74]
	Alumínio; Evaporação; Pré-trat.: Corona	[75]
	Óxido de silício; MECVD	[76]
	Óxido de silício; PVD	[77]
	Alumínio e óxido de alumínio; Magnetron sputtering	[78]
	Óxido de alumínio; Evaporação	[79]
	Alumínio, Óxido de alumínio e óxido de silício; PECVD; SiO _x ; Evaporação EBG (<i>electron beam gun</i>); SiO, SiAl _x O _y e Al ₂ O ₃ /SiO ₂ ; Evaporação: Al, Al ₂ O ₃	[80, 81]
	Alumínio, óxido de alumínio e alumínio/óxido de alumínio; Evaporação	[82]
	Óxido de zircônia; Magnetron sputtering	[83]
	Ti (CNO); PACVD	[84]
	Dióxido de titânio; LAD (<i>Laser ablation deposition</i>)	[85]
PC Policarbonato	Óxido de silício; PECVD; Pré-trat.: plasma argon	[67]
	Óxido de alumínio; Magnetron sputtering pulsado reactivo; Pré-trat.: plasma argon	[86]
	SiO _x N _y ; PECVD; Pré-trat.: plasma N ₂	[87]
	Alumínio e titânio; PVD; Pré-trat.: laser e plasma	[88]
	HfO ₂ e ZrO ₂ ; Sputtering; Pré-trat.: feixe iônico (Ar ⁺ , Xe ⁺) de baixa energia	[89]
	SiO _x C _y ; PECVD	[90]
	SiN _{1,3} e SiO ₂ ; PECVD	[91]
	Nitreto de titânio e óxido de alumínio; Várias técnicas de magnetron sputtering	[92]
	Nitreto de titânio; MSI (<i>magnetron sputtering ion plating</i>) e AIP (<i>arc ion plating</i>)	[93, 94]
	Óxido de zinco; Magnetron sputtering	[95]
PMMA Poli(metacrilato de metilo)	BCN; PACVD	[96, 97]
	Óxido de alumínio; Magnetron sputtering; Pré-trat.: plasma CO ₂ , argon	[98]
	SiO _x C _y H _z , SiO ₂ e TiO ₂ ; PICVD (plasma impulse CVD); Pré-trat.: plasma	[99]
	Óxido de silício; PECVD	[100]
PEEK Poli(eter-etercetona)	Óxido de silício; Evaporação (IAD); Pré-trat.: plasma (gás: ar saturado com vapor de água)	[101]
	Óxido de zinco; Magnetron sputtering; Pré-trat.: plasma argon, N ₂ , ar, CO ₂ , argon-O ₂ (5%), argon-O ₂ (10%) e argon-O ₂ (10%)	[102]
PE Poli(etileno)	Cu, Ni e ITO; Sputtering; Pré-trat.: plasma O ₂	[103]
	CaP; Magnetron sputtering; Pré-trat.: plasma O ₂	[104]
	Cobre; Magnetron sputtering; Pré-trat.: plasma O ₂ e argon	[105]
	Óxido de silício; Evaporação; Pré-trat.: plasma O ₂ , argon e N ₂	[68]
PP Polipropileno	DLC (diamond-like carbon); Sputtering pulsado	[106]
	Óxido de silício; Reactor por plasma RF e MW; Pré-trat.: plasma de microondas (argon e argon-N ₂)	[107]
	Alumínio; Evaporação; Pré-trat.: plasma (NH ₃ , N ₂ , O ₂ e He-NH ₃)	[108]
	Alumínio, óxido de alumínio e alumínio/óxido de alumínio; Evaporação	[82]
	Cobre; Evaporação e magnetron sputtering; Pré-trat.: plasma (O ₂ , N ₂ e argon) e outros	[109]
BOPP PP biaxial/ orientado	Óxido de silício; PVD	[77]
	Al, SiO _x , Al ₂ O ₃ ; Evaporação (feixe de electrões); Pré-trat.: plasma de microondas (O ₂ e NH ₃)	[110, 111]
OPP PP orientado	Cu, Cr, Al ₂ O ₃ e SiO ₂ ; Sputtering e evaporação (Cu); Pré-trat.: plasma de microondas (argon, O ₂) e feixe de iões r.f. (argon)	[70]

Entre os diversos métodos para modificar superfícies poliméricas e aumentar a adesão, o tratamento por plasma a baixa pressão tem provado ser bastante efectivo, providenciando um tratamento uniforme e simultaneamente não poluente. Este tratamento opera através da interacção de partículas reactivas e fotões com a superfície do polímero. No caso de gases inertes, a radiação UV desempenha um papel fundamental. Os fotões UV emitidos pelo plasma têm energia suficiente para quebrar ligações químicas (p. ex. C-C, C-H) e criar radicais livres (espécies reactivas) os quais podem migrar através da cadeia e recombinar-se. Dependendo das condições do plasma e tipo de polímero, a acção do plasma pode causar: activação (formação de radicais), insaturação (reacção com um radical livre adjacente na mesma cadeia, gerando uma ligação dupla), cisão da cadeia polimérica e reticulação (formação de uma ligação com um radical livre adjacente, porém em outra cadeia polimérica). A reticulação promove a adesão uma vez que contrabalança o efeito da *WBL* (*weak boundary layer*) na superfície (isto é cadeias de menor peso molecular, impurezas dispersas). Quando tratados com gás inerte, a *WBL* pode sofrer ligações cruzadas (reticulação), melhorando a coesão da superfície. O tratamento por plasma usando gás reactivo (por exemplo N_2 , NH_3 e O_2) pode enxertar (*grafting*) grupos polares na superfície e assim favorecer a ligação covalente entre o polímero e o revestimento.

Em [107] verificou-se que o tratamento do PP por plasma argon- N_2 permitiu uma melhor adesão entre a superfície do polímero e o revestimento SiO_2 , quando comparada com o tratamento por plasma argon. A melhor adesão foi atribuída à formação de ligações C-N-Si ou a interacções ácido-base entre o polímero azotado e o óxido de silício.

Em [108] observou-se que o pré-tratamento do PP por plasma NH_3 permitiu uma adesão ao alumínio, depositado por evaporação, maior que a obtida com pré-tratamento por plasma O_2 . Segundo os autores deste trabalho, o plasma O_2 tem um efeito de degradação da superfície mais pronunciado que os plasmas NH_3 e N_2 . Além disso, a melhor adesão do PP tratado por plasma NH_3 ao alumínio, quando comparada com o tratado por plasma O_2 , tem sido explicada pelas interacções ácido-base na interface.

A estabilidade (eficácia) do tratamento por plasma em polímeros é crucial se o material não for armazenado num ambiente controlado ou imediatamente revestido após tratamento. Tem sido observado por vários investigadores que as superfícies poliméricas modificadas são susceptíveis ao envelhecimento, quando expostas a um meio não polar como, por exemplo, ao ar. A utilização de plasma $He+NH_3$ permite minimizar o fenómeno de envelhecimento da superfície tratada do polipropileno [108].

Ch. Bichler et al. [110, 111] verificaram que um pré-tratamento por plasma O_2 induziu no homopolímero BOPP (*biaxial-oriented polypropylene*) uma energia de superfície polar de 8 mJ/m^2 . Este pré-tratamento melhorou a adesão do revestimento de alumínio ao BOPP mas diminuiu com o aumento da potência microondas. Analisaram também o efeito de dois plasmas diferentes (O_2 e NH_3) no tratamento de filmes de BOPP aplicados antes do

revestimento com Al_2O_3 . A resistência ao arrancamento das camadas de Al_2O_3 não foi influenciada pelo plasma O_2 mas foi fortemente reduzida pelo plasma NH_3 . O mecanismo de adesão do Al ou Al_2O_3 na superfície deste tipo de polímeros deve-se às ligações químicas C-O-Al. Se não existir oxigénio na interface, como no caso do Al no BOPP ou PVC, estas ligações não se formam resultando uma fraca adesão. O oxigénio introduzido na superfície através do plasma O_2 permite o desenvolvimento das ligações referidas, aumentando a adesão do alumínio. Na deposição de óxidos sobre a superfície do BOPP pré-tratado por plasma O_2 , a concentração de oxigénio no material de revestimento é muito maior que a introduzida na superfície do polímero pelo pré-tratamento. O número de pontos de adesão produzidos pelo pré-tratamento pode ser negligenciado. Por este motivo, este pré-tratamento não aumenta a adesão entre revestimentos óxidos e a superfície do polímero. Na pior das situações, um tratamento exagerado do polímero poderá destruir a superfície do mesmo, conduzindo à formação de cadeias fracamente ligadas (*weak boundary layer*).

4.6 Outros métodos

Mais recentemente surgiu o tratamento por laser que tem sido utilizado para aumentar a rugosidade da superfície e a tensão superficial permitindo, assim, melhorar a resistência da ligação adesiva [112-114]. Contudo, são necessários mais estudos experimentais para conhecer melhor o efeito deste tratamento nas ligações adesivas. Existem outros métodos de tratamento aplicáveis aos polímeros como, por exemplo, por raios ultravioleta ou por raios gama [115, 116] e por bombardeamentos electrónicos [117-121]. Contudo, actualmente estes processos são pouco ou nada industrializados.

A preparação superficial depende de vários factores, sendo um deles o tipo de material. Nas tabelas do Anexo 1 apresentam-se, de uma forma sucinta, os principais métodos de preparação superficial para diversos tipos de materiais, incluindo os poliméricos.

Capítulo 5

ADESIVOS

5.1 Introdução. Desenvolvimento dos adesivos

A ligação adesiva não é uma técnica recente de ligação de materiais pois a sua utilização remonta a um passado muito longínquo. Os Egípcios, quinze séculos antes de Jesus Cristo, já empregavam colas à base de gelatina, ovo e resinas extraídas de árvores que aplicavam em trabalhos feitos em madeira e em pedra. A decoração dos caixões Egípcios em madeira (Sarcófagos) era feita com pigmentos colados com gesso. A fabricação de *papyrus*, desde os tempos primitivos, era feita recorrendo a um processo de adesão entre canas de bambu e uma pasta de farinha e água. Sabe-se também que no tempo de Theophilus já utilizavam colas para fixar objectos de madeira com carácter permanente, elaboradas a partir de chifres de veado, peixes e de queijo [1].

A primeira patente atribuída a um adesivo ocorreu em 1750 na Inglaterra e tratou-se de uma cola elaborada a partir de peixe. As patentes seguintes foram para colas à base de borracha natural, leite, caseína e goma. Nos primeiros anos do século XX surgiram fábricas de adesivos por todo o mundo. A primeira e segunda guerra mundial, através da indústria aeronáutica, promoveram um incremento na utilização da ligação adesiva. De facto, durante um longo período até ao início do século XX os adesivos de origem animal, vegetal ou mineral, eram essencialmente utilizados como elemento aglutinante ou como elemento de vedação. No início deste mesmo século apareceram as colas fenólicas e com elas a noção de desempenho de uma ligação adesiva. A descoberta de colas à base de ureia-formaldeído permitiu o surgimento de produtos como os contraplacados e os painéis empregues na indústria das madeiras. Os adesivos de epóxico foram um marco fundamental no desenvolvimento destes materiais porque permitiram as primeiras colagens estruturais metal-metal na indústria aeronáutica. Actualmente, os adesivos são usados em aplicações críticas de elevada responsabilidade como, por exemplo, nas indústrias automóvel, construção civil, aeroespacial e aeronáutica.

A tabela seguinte apresenta a linha cronológica do desenvolvimento dos adesivos.

Tabela 5.1 – Desenvolvimento histórico dos adesivos e vedantes [122]

	Adesivo
Até 1910	Colas elaboradas a partir de ossos de animais Colas obtidas a partir de peixes Adesivos de origem vegetal
1910	Fenol-formaldeído Colas de caseína
1920	Éster de celulose Resina alquídica Borracha <i>cyclized</i> em adesivos Policloropreno Adesivos derivados da soja
1930	Ureia-formaldeído Fitas sensíveis à pressão Filmes adesivos de resina fenólica Colas de acetato polivinílico para madeira
1940	Fenólicos-nitrilo Borracha clorada Melamina formaldeído Fenólicos-vinílicos Acrílicos Poliuretanos
1950	Epóxidos Cianoacrilatos Anaeróbicos Ligas epóxido
1960	Poliimida Polibenzimidazole Polyquinoxaline
1970	Acrílicos (segunda geração) Acrílicos sensíveis à pressão Poliuretanos estruturais
1980	Resinas termoendurecíveis modificadas Epóxidos em dispersão aquosa Adesivos de contacto em dispersão aquosa Termofusíveis espumados Resinas poliacromáticas para elevadas temperaturas
1990	Epóxido modificado com poliuretano Poliuretanos com cura por humidade Termofusíveis (<i>Hot melts</i>) curáveis Sistemas de cura por luz e UV

Ao longo da história, observa-se que os sistemas adesivos têm substituído os sistemas de fixação mecânica em aplicações de interesse industrial. Vantagens técnicas relacionadas com o desempenho de juntas adesivas, associadas aos factores de produtividades e menor custo dos adesivos, são os factores determinantes.

As crescentes restrições ecológicas aos produtos que emitem solventes para a atmosfera têm acelerado o desenvolvimento de alternativas aos adesivos tradicionais à base de solvente. Um bom exemplo é o estado da Califórnia, nos Estados Unidos, onde os adesivos à base de solvente já foram banidos. As alternativas actuais mais promissoras são os adesivos à base de água e os adesivos termofusíveis (*hot melts*), que ainda encontram, no seu custo e propriedades, uma barreira para uma maior penetração.

Sistemas mais eficazes de cura, permitindo uma redução do tempo dos processos de produção e consequente diminuição ao consumo de energia, constituem outra tendência do mercado dos adesivos. Os adesivos bicomponentes de cura química (epóxidos, acrílicos e poliuretanos) e sistemas de cura por radiação UV são alternativas já disponíveis.

Outra área em desenvolvimento tem sido a incorporação de funções especiais aos adesivos, como é caso de adesivos que apresentam condutividade eléctrica anisotrópica para aplicações electrónicas, ou ainda adesivos de alta capacidade de dissipação de vibrações para aplicações acústicas.

Os adesivos sensíveis à pressão têm como grande vantagem a facilidade de aplicação e a rápida adesão inicial. Contudo, a adesão final é manifestamente inferior à dos adesivos denominados estruturais, os quais curam quimicamente e podem estabelecer ligações covalentes com os substratos. O recente desenvolvimento de adesivos híbridos acrílico-epóxido permitiu que os benefícios dos adesivos sensíveis à pressão e dos estruturais fossem combinados num único produto. Estes adesivos apresentam uma rápida adesão inicial e ainda desenvolvem a cura química pela acção do calor, apresentando assim uma adesão estrutural. A mais nova geração destes adesivos híbridos cura por radiação UV, permitindo assim a colagem estrutural de substratos sensíveis ao calor. Esta nova classe de adesivos híbridos tem encontrado diversas aplicações na indústria automobilística e aeroespacial.

O crescente uso de plásticos de baixa energia superficial na indústria é outro factor que tem catalisado a busca de novos adesivos que eliminem processos tradicionais de preparação para a sua colagem. Neste campo já existem adesivos acrílicos bicomponentes como, por exemplo, os desenvolvidos pela 3M, Loctite e também pela Dow. Estes adesivos estruturais foram especialmente desenvolvidos para colar materiais de baixa energia de superfície, sem exigirem especial preparação superficial. Neste trabalho, foram realizados diversos ensaios com este tipo de adesivos quer utilizando provetes de adesivo maciço quer sob a forma de juntas.

5.2 Classificação dos adesivos

5.2.1 Introdução

Existem muitos tipos de adesivos e diversos critérios para os agrupar. Segundo a bibliografia consultada os adesivos podem ser classificados segundo a sua natureza, tipo de estrutura molecular, composição química, modo de apresentação e de aplicação, modo de endurecimento, tipo de aderente em que podem ser utilizados, custos, desempenho ou função etc. Em seguida serão abordadas algumas classificações utilizadas para os adesivos.

5.2.2 Classificação segundo a estrutura molecular

Uma classificação possível dos adesivos será efectuar a sua separação em grupos que apresentem propriedades semelhantes e que estão intrinsecamente ligadas às características da estrutura molecular do material. Assim, segundo este critério, pode-se classificar os adesivos de acordo com as três famílias características dos materiais poliméricos:

Resinas termoplásticas: acrílicas, celulósicas, vinílicas, poliamidas, etc.

Resinas termoendurecíveis: fenólicas, epóxido, poliéster, poliimida, etc.

Elastómeros: poliuretanos, nitrilos, policloroprenos, silicones, etc.

As resinas termoplásticas são polímeros lineares ou ramificados que podem ser fundidos pela adição de calor, podendo ser moldados e remoldados usando técnicas convencionais, permitindo uma fácil deposição nas juntas a serem coladas.

As resinas termoendurecíveis apresentam uma estrutura fortemente reticulada (com pontos de ligação entre cadeias de moléculas) possuindo normalmente uma grande rigidez após a sua polimerização e degradam-se sob a acção de temperaturas elevadas.

No caso dos elastómeros, estes tanto podem ser materiais termoplásticos como termoendurecíveis consoante a sua composição. Estes materiais podem ser estendidos sob a acção de forças elevadas, e recuperam rapidamente as suas dimensões iniciais quando a força é retirada. Esta propriedade característica dos elastómeros está directamente relacionada com a estrutura molecular do polímero que consiste numa rede macromolecular levemente reticulada. Este tipo de estrutura permite o deslizamento das moléculas umas em relação às outras, quando o polímero é sujeito a deformações, sendo o fluxo permanente impedido pela reticulação da rede, originando que as moléculas recuperem a sua posição inicial quando é retirada a força aplicada. A presença de reticulantes nos elastómeros impossibilita a sua fusão através da adição de calor após reticulação do elastómero, conduzindo-se à sua degradação

quando se efectua um excessivo aquecimento. Estes adesivos são uma boa escolha para ligar substratos com diferentes expansões térmicas.

Cada uma destas três famílias, em que podemos separar os adesivos, apresenta pontos fracos e fortes nas suas propriedades. Podemos referir como pontos fracos a maior rigidez e fragilidade dos termoendurecíveis em relação aos termoplásticos, e a fraca resistência mecânica fortemente afectada pelo calor dos elastómeros. Na Tabela 5.2 podem ser comparadas qualitativamente as propriedades destas três famílias distintas.

Tabela 5.2 – Propriedades dos materiais poliméricos [123]

MATERIAL	PROPRIEDADES			
	Flexibilidade (Resiliência)	Resistência Mecânica	Resistência Térmica	Resistência a Agentes Químicos
Resinas Termoendurecíveis	má	boa	boa	boa
Resinas Termoplásticas	média	mediocre	mediocre	boa
Elastómeros	muito boa	má	variável	mediocre

Devido às relativas baixas propriedades destas três famílias de materiais poliméricos quando utilizados em separado, a maior parte dos adesivos utilizados são compostos por misturas de resinas de mais do que uma das famílias enunciadas (adesivos híbridos). Estes adesivos têm normalmente formulações complexas, onde é normal se encontrar uma resina de base modificada por uma outra qualidade de resina, ou por um elastómero. Para realçar algumas propriedades de maior interesse recorre-se também à utilização de aditivos, tais como, plastificantes, colorantes, estabilizantes, antioxidantes, anti-UV, inibidores de fogo, etc.

Em virtude dos adesivos serem na sua generalidade constituídos por misturas de resinas de mais de que uma das famílias de materiais poliméricos consideradas, deixa de ter grande interesse considerar a classificação dos adesivos segundo estas famílias, mas sim considerar outras classificações diferentes.

5.2.3 Classificação segundo a origem

Segundo este critério os adesivos podem ser classificados em naturais, sintéticos e semi-sintéticos.

Dentro do grupo dos adesivos naturais podemos ainda considerar os de origem:

- vegetal (amido, dextrina, resina natural, goma-laca, borracha natural),
- animal (caseína, ovo, peixe),
- mineral (silicatos, betumes e asfaltos, cimentos-cola e gessos).

Os adesivos sintéticos podem ter natureza:

- termoplástica (vínílicos, acrílicos, poliamidas, poliésteres),
- termoendurecível (fenólicos, epóxidos),
- elastomérica (estireno-butadieno, neopreno, silicones, poliuretanos).

Os adesivos semi-sintéticos são combinações de adesivos sintéticos com adesivos naturais (adesivos à base de poliuretano, nitrato de celulose e outras celulosas, poliamidas derivadas de ácido dímero e óleo de castor).

5.2.4 Classificação segundo o processo de endurecimento

Podemos considerar os adesivos que endurecem por:

- reacção química,
- evaporação de um solvente,
- arrefecimento desde o estado líquido (após fusão).

Esta classificação permite agrupar os adesivos em função do tempo necessário para completar o processo de cura. Segundo este critério podemos dividir os adesivos nos dois grupos seguintes:

- Adesivos cujo processo de cura se efectua em pouco tempo (alguns segundos a poucos minutos)
 - Adesivos de Cianoacrilato,
 - Adesivos Anaeróbicos,
 - Adesivos acrílicos na sua generalidade,
 - Adesivos termofusíveis (*hot-melt*).
- Adesivos cujo processo de cura leva algum tempo a se efectuar (alguns minutos a várias horas)
 - Adesivos Fenólicos,
 - Adesivos Epóxidos,
 - Adesivos de Poliuretano,
 - Filmes Adesivos,
 - Adesivos de Silicone.

As propriedades de cura permitem ainda classificar os adesivos em anaeróbicos, curados por acção de luz UV, por reacção aniónica, com sistemas activadores e por acção da humidade ambiente.

- Adesivos anaeróbicos: são materiais monocomponentes que solidificam à temperatura ambiente quando privados do contacto com o oxigénio. O componente de cura permanece inactivo no líquido enquanto estiver em contacto com o oxigénio do ar.
- Adesivos curados pela acção de luz UV: o seu tempo de cura depende da intensidade e do comprimento de onda da luz UV.
- Adesivos curados por reacção aniónica: temos os adesivos cianoacrilatos que polimerizam em contacto com superfícies levemente básicas ou alcalinas. Em geral, a humidade ambiente e na superfície de adesão são suficientes para iniciar a cura. Após a aplicação do adesivo, as peças devem ser unidas rapidamente, uma vez que a polimerização começa em apenas alguns segundos. A melhor adesão só é alcançada se for aplicado adesivo suficiente para preencher a folga da montagem.
- Adesivos curados com sistemas activadores: curam à temperatura ambiente quando utilizados com activadores. O adesivo e o activador são aplicados separadamente nas superfícies de adesão.
- Adesivos curados por meio da humidade do ambiente: polimerizam por meio de condensação que implica uma reacção com a humidade do ambiente. Tipos: silicones e uretanos.

5.2.5 Classificação em função da durabilidade

A durabilidade e a resistência dos adesivos permitem classificá-los em adesivos resistentes a ácidos, resistentes a altas temperaturas, resistentes a baixas temperaturas, resistentes à humidade, etc.

5.2.6 Classificação em função do material a colar

Podemos classificar os adesivos em: adesivos para madeira, adesivos para metais, adesivos para plásticos, etc.

5.2.7 Classificação segundo o seu modo de apresentação

Segundo este critério os adesivos podem ser classificados da seguinte forma:

- Líquidos de um ou vários componentes com ou sem solventes,
- Emulsões,
- Pastoso (gel) mono ou policomponente com ou sem solventes,
- Adesivos sólidos em barra, filme ou pó.

5.2.8 Classificação segundo o seu desempenho

Esta classificação, uma das mais interessantes para o utilizador e que se baseia no desempenho apresentado pelo adesivo, permite a criação de dois grandes grupos: os adesivos estruturais e os adesivos não estruturais, apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Classificação dos adesivos segundo o desempenho [124].

ADESIVOS			
Estruturais		Não estruturais	
Fenólicos	fenólicos-vinílicos fenólicos-nitrilo fenólicos-policloropreno	Borrachas sintéticas	silicone policloropreno e nitrilo polisulfureto
Acrílicos	anaeróbicos cianoacrilatos	Poliesteres	
Poliuretano		Termofusíveis	
Poliimida		Inorgânicos	
Epóxido	epóxido-poliamida epóxido-polisulfureto epóxido-fenólicos epóxido-poliuretano epóxido-nitrilo		

Este grupo de adesivos encerra materiais com elevada resistência coesiva usados para unir aderentes que também apresentam uma significativa resistência coesiva. Segundo Pocius [8] um adesivo estrutural pode ser razoavelmente definido como sendo um material usado para unir outros materiais de elevada resistência, tais como madeira, compósitos, ou metal, permitindo que a resistência da ligação adesiva ao corte exceda os 6.9 MPa à temperatura ambiente. Outra definição é a que considera o adesivo estrutural como um material que não sofre fluência sob acção de cargas significativas. Em muitas aplicações, os adesivos estruturais são necessários para garantir uma boa ligação adesiva em ambientes adversos e que resista durante anos ou mesmo décadas.

Segundo Gauthier [125], um adesivo estrutural é definido como um material capaz de transferir as forças aplicadas à junta em condições de serviço ou, alternativamente, como um material de provada fiabilidade em aplicações nas quais a ligação deve ser mantida, sem ocorrência de falha, mesmo quando sujeita a solicitações significativas por um longo período de tempo. Admitindo o adesivo como parte integrante da estrutura, em oposição aos produtos de revestimento ou de estanquicidade, ele deve apresentar uma resistência equivalente aos materiais constituintes da estrutura a ser colada. Nesta perspectiva, a designação de adesivo estrutural é atribuída aos adesivos capazes de suportarem a transmissão de esforços de grandeza considerável.

Os adesivos estruturais estão disponíveis quer como produtos industriais quer como produtos de consumo, ou seja para aplicação industrial ou aplicação doméstica. A forma de apresentação no estado não curado e temperatura de cura de alguns destes adesivos encontra-se na Tabela 5.4. A Tabela 5.5 apresenta as propriedades de alguns adesivos estruturais.

Tabela 5.4 – Adesivos estruturais e suas formas físicas no estado não curado [8].

Tipo	Forma	Temperatura de cura aproximada [°C]
Fenólico	Filmes e pastas de cura a quente	171
Epóxido	Filmes e pastas de cura a quente	82, 121, 171
Epóxido	Um componente activado por luz	25
Epóxido	Pastas de dois componentes	25
Acrílico	Líquido de um componente	25
Acrílico	Um componente activado por luz	25
Acrílico	Activado por um primário	25
Acrílico	Pastas de dois componentes	25
Uretano	Pastas de dois componentes	25
Poliimida	Filmes de cura a quente	220
Cianato de éster	Filmes e pastas de cura a quente	171
Bismaleimida	Filmes e pastas de cura a quente	200

Tabela 5.5 – Propriedades dos adesivos estruturais [123]

Tipo	Apresentação	Temp. máxima de utilização em contínuo [°C]	Resistência				
			Corte [MPa]	Fluência	Arrancamento	Choques	Solventes
Fenólico-vinílico	Líquido monocomponente Líquido + pó Filme	100 a 130	17 a 35	boa	média	boa	mediocre
Fenólico-Nitrilo	Líquido monocomponente Filme	140 a 170	15 a 30	boa	média	boa	boa
Anaeróbicos (acrílicos)	Líquido monocomponente	120 a 150	10 a 40	média	boa	boa	média
Cianoacrilato	Líquido monocomponente	80	10 a 35	má	mediocre	má	má
Poliuretano	Líquido de dois componentes	90	8 a 15	boa	média	boa	boa
Poliimida	Filme	250 a 300	10 a 15	má	boa	mediocre	boa
Epóxido	Diversa	80 a 150	15 a 45	mediocre	boa	má	boa
Epóxido-Poliamida	Líquido de dois componentes	80	15 a 25	boa	mediocre	boa	mediocre
Epóxido-Polisulfido	Líquido de dois componentes	80	15 a 25	boa	mediocre	boa	boa
Epóxido-Fenólico	Líquido monocomponente Filme	200 a 250	20	mediocre	boa	má	boa
Epóxido-Nitrilo	Filme	100 a 120	10 a 46	média	boa	boa	boa

5.3 Tipos de adesivos

5.3.1 Adesivos de epóxico

Os adesivos de epóxico têm boa resistência química e mecânica, não produzem substâncias voláteis durante a cura, têm baixa contracção e, em juntas convenientemente projectadas, formam ligações extremamente fortes e duráveis com a maioria dos materiais.

Estes adesivos permitem uma grande versatilidade na sua formulação uma vez que existem diversas resinas e diferentes endurecedores. Estão disponíveis numa grande variedade de formas que vão desde adesivos líquidos de baixa viscosidade até pastas sólidas ou filmes. São comercializados sob a forma de um só componente ou de vários componentes (normalmente dois). O desenvolvimento de formulações apresentando elevada rigidez aumentou fortemente o uso destes adesivos em muitas indústrias. Estes adesivos apresentam uma enorme diversidade de aplicações, podendo ser empregues na ligação de quase todos os materiais utilizados na construção mecânica.

Nos adesivos epóxidos de um só componente o processo de cura efectua-se normalmente a quente utilizando temperaturas a partir dos 120°C. A resina e o endurecedor estão pré-misturados mas o processo de cura não ocorre porque o catalisador, à temperatura ambiente, está inactivo. Só se torna reactivo a altas temperaturas.

Para os adesivos de dois componentes a cura pode ser processada a partir dos 5°C. O processo de cura pode ser acelerado por acção da temperatura. Geralmente, um aumento de temperatura na ordem dos 10°C provoca uma duplicação na velocidade da reacção, ou seja, se um adesivo epóxico a 20°C demora 1 hora para curar então para uma temperatura de 40°C curará em 15 minutos. O tempo necessário para terminar o processo de cura à temperatura ambiente pode variar de aproximadamente 10 minutos a vários dias.

No caso dos sistemas de dois componentes é importante garantir as quantidades exactas de resina e endurecedor, pelo que é necessário cuidado na relação entre a resina e o endurecedor, sendo também necessário garantir uma adequada mistura entre os componentes. Sem isto, não se formará o polímero correctamente podendo originar propriedades inferiores – menores propriedades mecânicas e resistência ao ambiente.

O processo de cura destes adesivos não necessita da aplicação de pressão, pelo que basta o simples posicionamento das peças a serem coladas. As propriedades dos adesivos epóxico podem ser modificadas pela adição de outras resinas (poliamida, polisulfido, fenólico, etc.) ou por um elastómero (poliuretano ou nitrilo).

a) Epóxico-poliamida

A resina de poliamida tem a função de endurecedor e de agente flexibilizante. O adesivo será tanto mais flexível quanto maior for a razão entre a quantidade de resina poliamida e resina epóxico. Estes adesivos curam lentamente à temperatura ambiente (12 a 16 horas) e apresentam maior flexibilidade e uma resistência ao arrancamento significativamente maior que a dos adesivos epóxico não modificados. Os adesivos comercialmente conhecidos por adesivos de epóxico-nylon são normalmente fornecidos em forma de filmes suportados, ou não, por um tecido de fibras de vidro. Apresentam boas características a baixas temperaturas (da ordem dos -70°C) e boa resistência à fadiga e ao impacto. O principal inconveniente pode ser a sua baixa resistência à água e ao álcool. São utilizados, por exemplo, na fabricação de laminados à base de vidro ou carbono.

b) Epóxico-polisulfido

Apresentam boa resistência química, bom comportamento na exposição a intempéries e boa resistência ao impacto, sendo vocacionados para aplicações sujeitas a choques e vibrações. São também especialmente recomendados para ligar materiais com coeficientes de dilatação térmica diferentes.

c) Epóxico-fenólicos

A resina fenólica melhora a resistência a altas temperaturas, mantendo boa estabilidade e resistência ao corte para temperaturas da ordem dos 200°C . São apresentados comercialmente sob a forma de filmes ou líquidos que são curados sob pressão a temperaturas da ordem dos 170°C . A baixa resistência ao arrancamento e ao impacto e o custo relativamente elevado são as limitações mais importantes destes adesivos.

d) Epóxico-vinílico

Algumas resinas vinílicas melhoram as resistências ao impacto e ao arrancamento. Contudo, prejudicam a resistência a altas temperaturas.

e) Epóxico-poliuretano

Foram desenvolvidos com o objectivo de se obter um adesivo com uma resistência ao arrancamento idêntica à dos adesivos epóxico-poliamida, e uma boa resistência a choques e vibrações. Apresentam também boa resistência à fadiga.

f) Epóxico-nitrilo

São adesivos com boa resistência ao arrancamento e permitem temperaturas de utilização entre -55 e 120°C . São comercializados sob a forma de filmes. Têm grande aplicação na construção e manutenção de aviões comerciais a jacto.

5.3.2 Adesivos fenólicos

Foram os primeiros adesivos estruturais para metais e têm uma longa história na ligação de metais e madeira. São quimicamente idênticos aos adesivos de resorcinol e o mecanismo de cura é o mesmo. Durante o processo de cura, que deve realizar-se a altas temperaturas, ocorre libertação de água. Por este motivo, os substratos devem ser porosos ou deve-se impor uma elevada pressão para evitar o aparecimento de vazios na zona da colagem.

Os adesivos fenólicos em geral apresentam um baixo custo e possuem boa resistência mecânica e boa resistência a temperaturas elevadas e aos agentes ambientais. Como principais limitações, apontam-se a baixa resistência à corrosão por solventes, baixa resistência ao impacto e grande fragilidade. Para a resolução destes problemas têm sido desenvolvidos adesivos que combinam a resina fenólica com uma resina vinílica ou um elastómero (nitrilo ou policloropreno). Nestes adesivos fenólicos modificados o processo de cura efectua-se a quente e sob pressão.

a) Fenólicos-vinílicos

Têm uma temperatura máxima de utilização de 130°C e apresentam elevada resistência ao corte e ao arrancamento, sendo a sua resistência à fadiga boa devido às propriedades plastificantes da fase vinílica. Geralmente são comercializados como emulsões e filmes ou sob a forma de dois componentes (líquido + pó).

a) Fenólicos com nitrilo

Estes adesivos têm características mecânicas ligeiramente inferiores aos adesivos fenólicos-vinílicos mas apresentam uma melhor estabilidade térmica (podem ser utilizados em contínuo até temperaturas de 160°C). São geralmente apresentados sob a forma de filme ou de líquido monocomponente.

a) Fenólicos com cloropreno

Têm uma apresentação comercial idêntica à dos adesivos com nitrilo. Podem ser utilizados a baixas temperaturas (até aos -50°C) e são mais sensíveis aos agentes químicos que os dois adesivos anteriormente apresentados.

A Figura 5.1 apresenta o efeito da temperatura na resistência de adesivos de epóxi e adesivos fenólicos modificados, na ligação de substratos de alumínio.

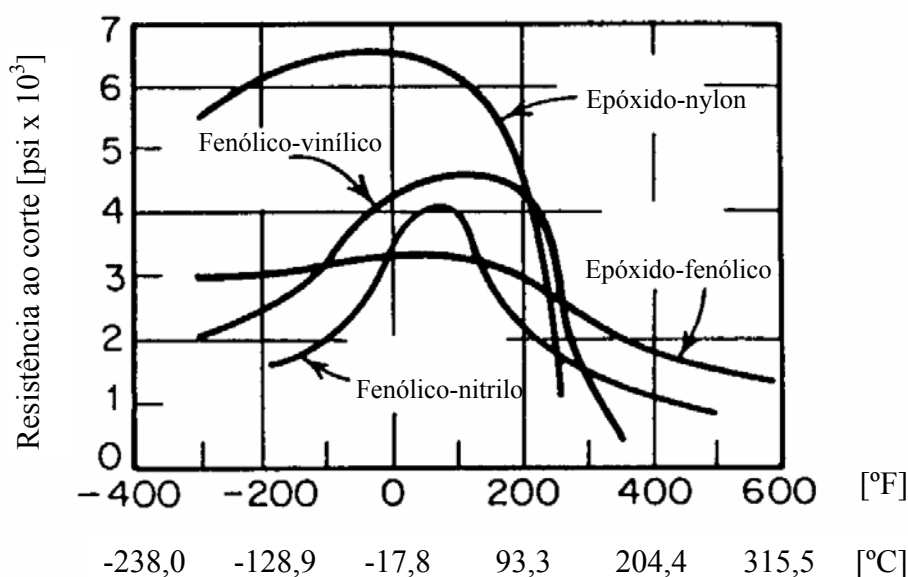


Figura 5.1 – Efeito da temperatura na resistência de adesivos de epóxido e adesivos fenólicos modificados (substratos de alumínio) [122].

5.3.3 Adesivos acrílicos

Nos adesivos acrílicos incluem-se os adesivos anaeróbicos, os cianoacrilatos e os acrílicos modificados.

a) Anaeróbicos

Tem tido uma grande aplicação na indústria mecânica na fixação de peças estriadas e roscadas, fixação de rolamentos e, de uma forma geral, na ligação de peças de geometria cilíndrica. São geralmente líquidos monocomponentes que podem ser curados à temperatura ambiente e são de fácil utilização. Também podem ser comercializados na forma de pastas ou líquidos tixotrópicos. O processo de endurecimento dá-se por uma reacção de polimerização do tipo radical-livre, uma vez eliminado o oxigénio. O adesivo fora da junta normalmente não cura, uma vez que se encontra em contacto com o oxigénio, facilitando a sua remoção assim que seja possível manusear o conjunto. Apresentam uma resistência bastante variável podendo ser da ordem da dos epóxidos, uma boa resistência a solventes e, em geral, a sua temperatura máxima de utilização situa-se próximo dos 150°C . Aplicam-se na colagem de diversos materiais com o acetal, as poliolefinas, o nylon e o policloreto de vinilo (PVC), por exemplo.

b) Cianoacrilato

Trata-se de um adesivo instantâneo, permitindo colagens muito rápidas e apresentam-se sob a forma de líquidos monocomponentes ou na versão tixotrópica sem solventes. Estes

adesivos são conhecidos como colas instantâneas, super colas ou, ainda, por cola tudo. O processo de cura destes adesivos é influenciado pela humidade pelo teor em pH do meio e pela espessura da junta colada. A humidade e a presença de grupos aniônicos são os principais responsáveis pelo rápido processo de cura destes adesivos. Apresentam excelente resistência à tracção mas baixa resistência ao arrancamento, fragilidade e custo elevados. São adequados para colar pequenas partes de plásticos e borrachas.

c) Acrílicos modificados e metacrilatos

A modificação faz-se com a introdução de polimetilmetacrilato e uma borracha de nitrilo. Apresentam elevada resistência à humidade, boa resistência ao arrancamento e ao impacto. Possuem baixa contracção durante o processo de cura e permitem ligações fortes, tolerando uma preparação mínima das superfícies e podem ser aplicados para unir uma grande variedade de materiais (especialmente os plásticos e metais). Como desvantagens, citam-se a baixa resistência mecânica a altas temperaturas e elevada inflamabilidade.

5.3.4 Adesivos à base de resorcinol-formol

Este adesivo é um produto de propriedade única no mercado, pois é totalmente à prova de água – fria ou fervente –, resistente a diversos solventes orgânicos e fungos. Por esse motivo, é especialmente indicado para colagens de materiais em trabalhos navais, aeronáuticos, hidráulicos e outros que poderão ser expostos à acção da água e intempéries (temperatura, chuva, vento, humidade, etc.). Para a sua utilização, é obrigatório misturar a resina e o endurecedor. Na indústria das madeiras também são frequentemente usados os adesivos à base de uréia-formol, adesivos de contacto, adesivo à base de cianoacrilato e os adesivos vinílicos ou, como são mais conhecidos, cola branca.

5.3.5 Adesivos de poliimida e adesivos de bismaleimida

(Adesivos para altas temperaturas)

São os adesivos mais estáveis a altas temperaturas (superiores a 200°C). Estão disponíveis sob a forma de líquidos e filmes, mas são relativamente caros e difíceis de manusear. Requerem longos tempos de cura com ciclos de pressão e temperatura elevada, pelo que a sua aplicação é complexa. Contudo, são os que apresentam maior a retenção de resistência a longo prazo a temperaturas elevadas. Os adesivos de bismaleimida têm um processo de cura mais simples. Os adesivos de Cianato de éster também apresentam elevadas performances a elevadas temperaturas.

5.3.6 Adesivos de poliuretano

Resultam da reacção de um polioli (ou poliéter-polioli) com um isocianato, apresentam-se geralmente sob a forma de dois componentes. A cura processa-se lentamente à temperatura ambiente mas podem ser elaborados de forma a abranger uma gama alargada de tempos de cura. A distância entre as superfícies a colar pode ir até os 25 mm. Apresentam boa flexibilidade, bom comportamento a baixas temperaturas, boa resistência ao arrancamento, à abrasão, a choques e vibrações, boa tenacidade e bom comportamento quando sujeitos a intempéries. Estes adesivos podem apresentar uma resistência de rotura ao corte da ordem dos 20 MPa, possibilitando a utilização em aplicações estruturais.

Os adesivos não estruturais estão limitados a aplicações onde os esforços são relativamente baixos. Estes adesivos geralmente não recebem grande destaque porque são utilizados em aplicações de menor importância, mas ocupam a maior parte do mercado [122]. Neste trabalho também não iremos aprofundar o estudo deste tipo de adesivos. Isto porque estamos interessados em estudar a ligação estrutural, por intermédio de adesivos, de materiais poliméricos, nomeadamente do polietileno. Ainda assim, a seguir fazemos uma breve referência a alguns tipos de adesivos não estruturais.

5.3.7 Adesivos à base de borrachas

Este tipo de adesivos baseia-se em soluções de látex e solidificam por libertação de um solvente ou água. Os adesivos de borracha nitrílicas têm uma característica que supera alguns outros, fazendo com que uma de suas maiores aplicações seja na colagem de juntas de motor, sua resistência ao calor e a gasolina é muito boa. Os adesivos à base de borrachas sintéticas incluem os adesivos de silicone, que têm uma excelente estabilidade térmica (podem resistir a temperaturas até os 250°C) e uma grande elasticidade. São excelentes vedantes para juntas constituídas por materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica.

Os adesivos comercialmente conhecidos por neopreno, são colas de contacto e possuem boas propriedades mecânicas e boa resistência química, à água e à biodeterioração. Apresentam baixa resistência e grandes alongamentos, sendo essencialmente aplicados em juntas de vedação.

Adesivos de borracha natural são obtidos por coagulação do látex. Os adesivos desta família são muito utilizados pelos sapateiros.

5.3.8 Adesivos de poliéster

Estes adesivos apresentam uma elevada contracção durante o processo de cura, tornando-os inadequados para aplicações industriais. As resinas de poliéster termoplástico têm tido alguma relevância como adesivos termofusíveis (*hot-melts*), embora o custo e as elevadas temperaturas que exigem (200 a 220°C) limitem uma maior aplicação nesta área.

5.3.9 Adesivos termofusíveis (*hot-melt*)

Estes adesivos são aplicados a quente entre os 120 e os 290°C e formam uma ligação rápida quando solidificam. São baseados em termoplásticos modernos e são usados para a montagem rápida de estruturas projectadas para suportarem cargas relativamente ligeiras. A composição muda consoante o polímero de base (etileno-acetato de vinilo, polietileno, polipropileno, poliamida, poliuretano reactivo, poliéster termoplástico, ou outro) e apresentam, em geral, propriedades mecânicas baixas.

O mercado gráfico é um grande consumidor deste tipo de adesivos para encadernação de livros e revistas. Os termofusíveis à base de EVA foram tradicionalmente muito usados neste tipo de aplicações. Nos últimos anos os principais fornecedores de adesivos começaram a demonstrar as vantagens que um *hot-melt* de poliuretano reactivo (PUR) possui sobre os vinílicos.

Os *mastic “plastisol”*, utilizados na indústria automóvel para colagens e vedação, também podem ser considerados como adesivos termofusíveis. Estes adesivos resultam da dispersão de uma resina de policloreto de vinilo (PVC) num líquido plasticizador o qual pode conter resinas fenólicas, epóxico ou silano que, por sua vez, melhoram as propriedades mecânicas dos adesivos.

5.3.10 Adesivos poliacetato de vinilo (PVA)

O adesivo vinílico, ou cola branca – como é mais conhecido –, é fornecido pronto para o uso. Indicado para as colagens de madeiras de baixa, média e alta densidade, materiais porosos, laminados plásticos, em colagens estruturais e na montagem de móveis. O adesivo PVA pode ser utilizado com os sistemas de prensagem a quente, a frio ou alta-frequência. São também usados para colar papel, cartão e embalagens. Estes adesivos são à base de emulsões de acetato de vinilo.

5.3.11 Adesivos sensíveis à pressão

São adequados para fitas, rótulos e etiquetas. Apesar de não solidificarem e não sofrerem um processo químico de cura podem, frequentemente, resistir a ambientes adversos. Geralmente este tipo de adesivo não é satisfatório para situações de carregamento contínuo. Têm como grande vantagem a facilidade de aplicação e a rápida adesão inicial; contudo, a adesão final deixa a desejar se comparada aos adesivos denominados estruturais, os quais curam quimicamente e podem estabelecer ligações covalentes com os substratos. O recente desenvolvimento de adesivos híbridos acrílico-epóxico permitiu que os benefícios dos adesivos sensíveis à pressão e dos estruturais fossem combinados em um único produto; ou seja, estes adesivos apresentam uma rápida adesão inicial e ainda desenvolvem a cura química pela ação do calor, apresentando assim uma adesão estrutural.

5.3.12 Adesivos proteicos

a) Cola Animal

É o adesivo mais antigo, sendo conhecido há mais de 3500 anos. É um adesivo de grande versatilidade e de boa aceitação na indústria. Este polímero natural é um orgânico derivado do colagénio, proteína constituinte da pele dos animais, do tecido conectivo e ossos, principalmente do gado. Deve-se fazer uma distinção entre cola e gelatina, visto que ambos possuem a mesma matéria-prima, porém o colagénio utilizado na fabricação de colas possui menor peso molecular do que o utilizado no fabrico de gelatina. Os seus principais tipos são os extraídos de pele e de ossos de animais, sendo utilizados para a colagem de madeira, fitas gomadas, embalagens de papel, livros e revistas etc.

b) Cola à base de peixe

Foi o primeiro adesivo líquido que teve uma importância comercial significativa. É obtido dos restos do tratamento do bacalhau e da pescada, restringe-se a algumas colagens de madeira, papel, cortiça borracha e metais.

c) Adesivos de caseína

A caseína é obtida a partir do leite desnatado precipitando-se com ácido sulfúrico e clorídrico ou láctico. Principais usos: recobrimentos de papel, laminados de madeira, aglomerados, mobiliários, etiquetas adesivas, etc.

d) Adesivos albumínicos

Os adesivos de albumina podem ser preparados a partir de ovos e de sangue. Possuem utilizações especiais quando a pequena resistência da película não tem importância, mas o fundamental é a resistência à água. Os adesivos albumínicos podem ser puros ou em misturas com farinha de soja, ou outras combinações com proteína vegetal ou animal. São utilizados nas colagens de compensados colados a frio, laminados de madeira, cortiça, metal, etc.

e) Adesivos vegetais

São constituídos principalmente por amido, um polímero natural polissacarídeo, abundante, barato e relativamente estável em qualidade e preço, extraído de raízes, trigo, batatas, arroz, etc. Há também o emprego de outras matérias primas como a goma arábica, soja e celulose. Sua principal utilização está na colagem de papéis em geral, fitas gomadas, indústria alimentícia, etc.

A tabela seguinte apresenta para alguns tipos de adesivos, estruturais e não estruturais, os tipos de aderentes em que podem ser utilizados e algumas aplicações mais comuns.

Tabela 5.6 – Adesivos e suas aplicações [123].

Tipo	Adesivos	Aderentes	Aplicações
Naturais	Amido, Dextrina, Colas de peixe, Bálsamo de Canadá etc.	Papel, Cortiça, Têxteis, Madeira, alguns plásticos e metais	Aplicações domésticas, embalagem
Termoplásticos	Derivados da celulose, Acetato de polivinilo, Álcool de polivinilo, EVA, Acrílicos, Polietileno, Polipropileno, Poliamidas.	Metais, Madeira, Pele, Têxteis e papel	Ligações sujeitas a cargas baixas
Termoendurecíveis	Ureia e Melamina, Formaldeídos, Poliésteres, Epóxidos, Fenólicos.	Metais, Madeira, Cerâmicos e vidro	Ligações estruturais sujeitas a níveis significativos de tensões em metal ou madeira
Elastômeros	Borracha natural, Borracha sintética, Poliuretano, Policloropreno, Butadieno-Estireno, Nitrilo.	Plásticos, Borrachas, Tecidos e Pele	Juntas flexíveis sujeitas a cargas baixas
Adesivos de dois polímeros	Fenólicos-Nitrilo, Fenólicos-Neopreno, Fenólicos-Vinílicos, Epóxido-Poliamida, Epóxido-Polisulfido, Epóxido-Fenólico, Epóxido-Poliuretano, Epóxido-Silicone, Epóxido-Nitrilo.	Metais, Cerâmicos, vidro e resinas termoendurecíveis	Estruturas sujeitas a tensões elevadas e condições ambientais de serviço desfavoráveis

Capítulo 6

JUNTAS ADESIVAS

6.1 Introdução

Uma união realizada através do uso de um adesivo é designada por junta adesiva, junta colada ou ligação adesiva. Os membros estruturais da junta, os quais são ligados entre si pelo adesivo, são designados por substratos ou aderentes. O termo substrato é geralmente utilizado para designar os componentes da junta antes da ligação adesiva. Após a colagem, estes passam a designar-se por aderentes. Contudo, na prática não é costume fazer-se esta distinção, ou seja, substratos e aderentes têm, geralmente, o mesmo significado.

Adesivo é um material capaz de unir dois corpos através de forças de adesão e coesão interna, sem modificar significativamente as suas estruturas. A força de adesão depende da afinidade entre o adesivo e os substratos, estando baseada nas forças de atracção entre as moléculas do adesivo e as superfícies dos materiais a ligar. A coesão é a própria resistência interna do adesivo, quando sujeito a esforços. Quanto mais fortes forem as forças intermoleculares do adesivo, maior será a coesão e consequentemente a resistência do adesivo.

Com um adesivo estrutural, a força necessária para causar a separação dos elementos ligados é substancial, de tal forma que o adesivo contribui para o aumento da resistência e rigidez da estrutura. Os adesivos estruturais são usualmente utilizados para ligar materiais de alta resistência, tais como metais ou compósitos. Na página 46 apresenta-se o conceito de adesivo estrutural de forma mais detalhada.

6.2 Esforços numa ligação adesiva

Os tipos de esforços que podem estar presentes numa ligação adesiva são:

- Tracção;
- Compressão;
- Corte;
- Clivagem (*Cleavage*);
- Arrancamento (*Peel*).

Esforços de tracção

As tensões de tracção desenvolvem-se quando as forças actuam perpendicularmente ao plano de colagem (Figura 6.1 (a)). Neste caso, a distribuição das tensões normais através do comprimento da colagem é uniforme (Figura 6.2). Contudo, em juntas coladas a distribuição destas tensões não é uniforme, porque aparecem picos de tensões de clivagem ou de arrancamento nas extremidades da zona de sobreposição.

Esforços de compressão

São forças que tendem a comprimir um aderente contra o outro (Figura 6.1 (b)). A distribuição da tensão pelo adesivo é constante, tal como acontece para a tracção (Figura 6.2). Na realidade uma junta em compressão pura praticamente não precisa de adesivo.

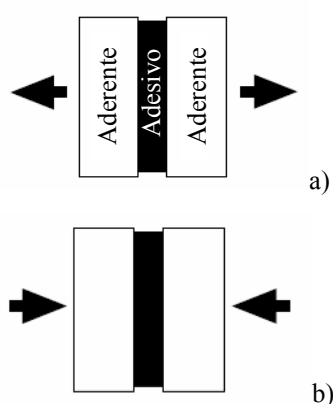


Figura 6.1 – Esforço de tracção (a) e compressão (b).

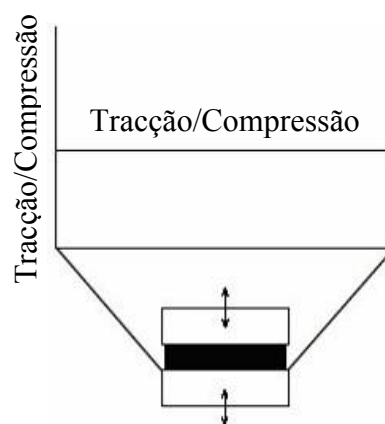


Figura 6.2 – Distribuição da tensão de tracção e de compressão.

Esforços de corte

As forças de corte provocam o escorregamento entre os dois aderentes (Figura 6.3). A distribuição da tensão de corte no caso de uma junta de sobreposição simples encontra-se na Figura 6.4. Note-se que as extremidades da junta estão sujeitas a um maior nível de tensões que a parte central da ligação [126-131]. Este comportamento deve-se ao efeito de deformação diferencial de cada um dos aderentes ao longo do comprimento de sobreposição, uma vez que cada aderente se deforma longitudinalmente a uma taxa crescente desde a sua extremidade até à extremidade oposta da sobreposição [28, 132-134]. Este efeito torna-se mais marcante com o aumento do comprimento de sobreposição [135-138]. Por este motivo, a largura da sobreposição é mais importante que o seu comprimento. De facto, tal como mostra a Figura 6.5, um aumento da largura da ligação torna a junta mais resistente, porque aumenta a área em cada um dos extremos da zona de sobreposição, que corresponde aos locais onde o nível de tensões é mais elevado. Contudo, um aumento do comprimento de sobreposição provoca um aumento da resistência da junta mas a uma taxa decrescente, devido ao efeito mais acentuado de deformação diferencial dos aderentes.

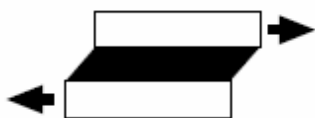


Figura 6.3 – Esforço de corte.

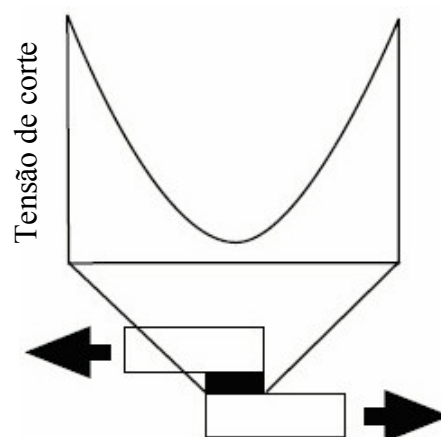


Figura 6.4 – Distribuição da tensão de corte.

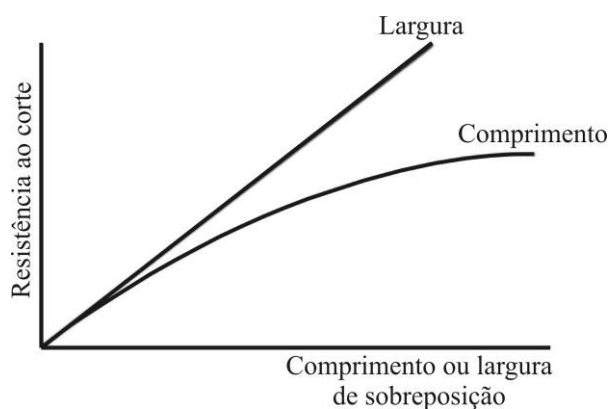


Figura 6.5 – Efeito do comprimento e da largura de sobreposição na resistência ao corte.

Esforços de clivagem

São provocados por forças tractivas mas aplicadas na extremidade de uma junta rígida (Figura 6.6 (a)). Neste caso existe uma forte concentração de tensões na extremidade da junta que está sob as forças de clivagem (Figura 6.7).

Esforços de arrancamento

É um caso bastante idêntico ao verificado para os esforços de clivagem. No entanto, no caso do arrancamento um ou os dois aderentes são bastante flexíveis e podem deformar plasticamente por acção das forças aplicadas (Figura 6.6 (b)), o que leva à concentração das forças tractivas numa zona muito mais localizada numa das extremidades da ligação (Figura 6.7).

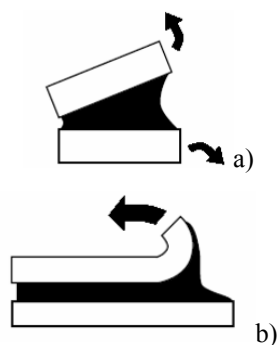


Figura 6.6 – Esforços de clivagem (a) e de arrancamento (b).

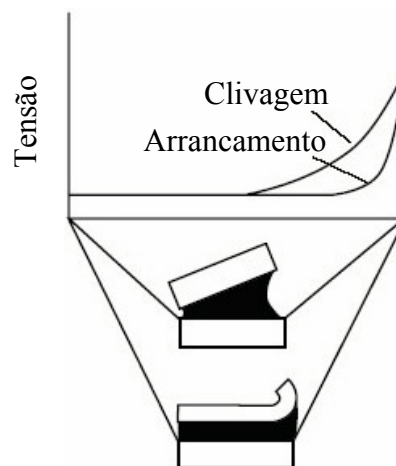


Figura 6.7 – Distribuição das tensões de clivagem e de arrancamento.

Os esforços de clivagem e arrancamento devem, sempre que possível, ser evitados em juntas coladas, devendo-se utilizar configurações que suportem maioritariamente esforços de corte. Este princípio não é respeitado em juntas de sobreposição simples, que exibem tensões de arrancamento acentuadas nas extremidades da ligação, devido à flexão significativa que sofrem sob tracção [139-142]. Do exposto conclui-se que a rigidez dos aderentes afecta consideravelmente o nível de tensões de arrancamento. Os esforços de clivagem podem também acontecer em juntas topo a topo sob carregamento axial, se as forças não forem rigorosamente axiais. De uma forma geral, as juntas sujeitas a este tipo de tensões são menos resistentes do que as solicitadas principalmente ao corte, porque as tensões de clivagem e arrancamento se concentram normalmente em zonas mais localizadas da ligação adesiva (numa ou nas duas extremidades da ligação) [128, 142-146]. Desta descrição compreende-se que as juntas de sobreposição dupla são mais favoráveis, já que, devido à simetria dos esforços [128, 147, 148] e diminuição drástica da flexão [149, 150], o adesivo é fundamentalmente sujeito a esforços de corte [5, 151].

A ductilidade e a rigidez do adesivo afectam significativamente a sensibilidade da junta a esforços de arrancamento ou de clivagem. De facto, adesivos frágeis e rígidos são particularmente sensíveis a este tipo de esforços, uma vez que o dano no adesivo inicia-se nas extremidades da ligação para deformações do adesivo muito reduzidas. Por outro lado, os adesivos dúcteis e flexíveis permitem uma plastificação do adesivo nestas regiões e transferência dos esforços para a zona interior do adesivo, o que conduz a uma maior resistência da junta [152].

Convém referir que frequentemente se utiliza o termo arrancamento (*peel*) mesmo em situações em que as tensões instaladas são na verdade tensões de clivagem.

Os principais tipos de juntas e modos de rotura são apresentados nos sub-capítulos seguintes.

6.3 Tipos de juntas

Os tipos mais comuns de juntas adesivas estão apresentados na Figura 6.8.

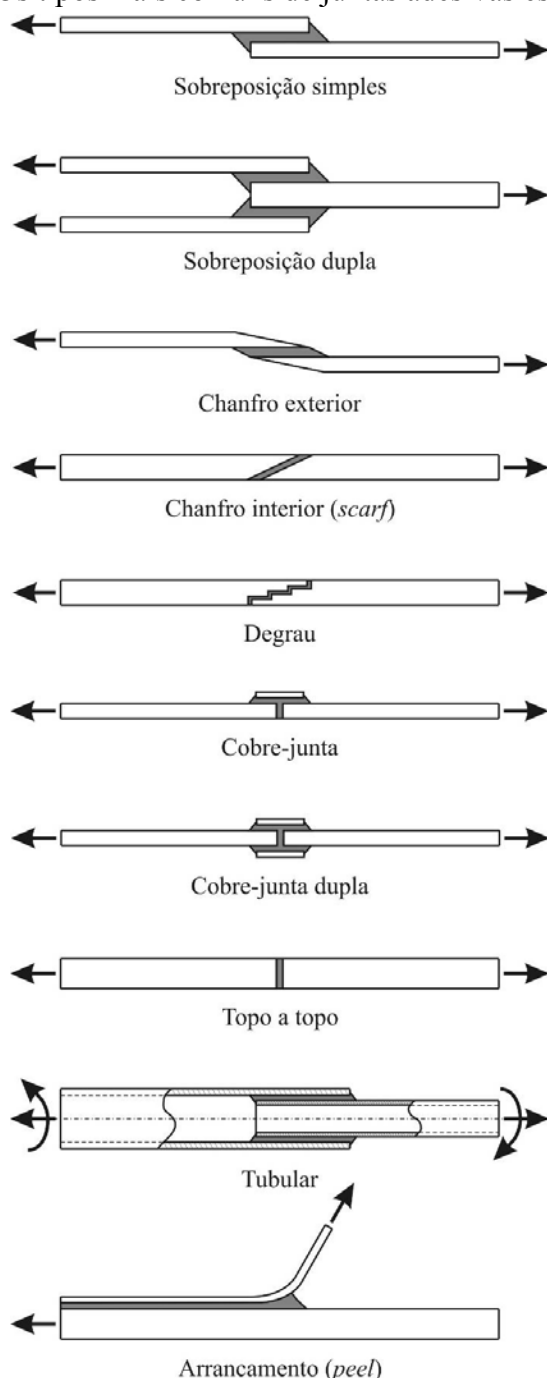


Figura 6.8 – Alguns tipos de juntas adesivas usadas na engenharia [28].

As juntas topo a topo (*Butt joints*) planas são as mais simples de fabricar. No entanto, não apresentam uma eficácia elevada, devido às acentuadas concentrações de tensões de arrancamento e de corte nas extremidades da ligação [153-157]. Além disso, este tipo de juntas não suporta esforços de flexão porque o adesivo, neste caso, estaria sujeito a clivagem. A utilização de juntas em rampa (*scarf*) ou em degraus permite a diminuição dos gradientes de tensões ao longo do adesivo, o que leva à elevada resistência destas juntas [158-161]. A significativa diminuição da excentricidade dos esforços também contribui para este facto [162-164]. Na prática, porém, a dificuldade de maquinar os degraus ou rampas esbatem as referidas vantagens e encarecem o processo de fabrico. No caso das juntas em degrau, com substratos em compósito, é comum e mais económico executar os degraus durante o empilhamento antes da cura. Este procedimento elimina as operações de maquinagem, evitando assim a danificação das fibras [124].

A junta de sobreposição simples (JSS) é a mais frequentemente usada em aplicações industriais porque é simples de fabricar [165, 166]. Todavia, a aplicação descentrada da carga (Figura 6.9) provoca efeitos de flexão, que originam o aparecimento de tensões normais na direcção da espessura do adesivo (arrancamento), reduzindo a resistência da junta [167, 168]. Para minimizar este

problema, pode recorrer-se a juntas de sobreposição dupla, em que os efeitos da flexão são consideravelmente inferiores. No entanto, a fabricação é mais morosa. As juntas com chanfro [169-172] e as juntas em degrau [141, 160, 173, 174] também foram desenvolvidas para reduzir as tensões de arrancamento. As juntas com reforço simples ou duplo também

apresentam resistência superior às juntas de sobreposição simples. A de reforço simples é também sujeita a esforços de arrancamento, enquanto a de reforço duplo reduz o momento-flector, sendo por isso preferível [128, 167, 175, 176].

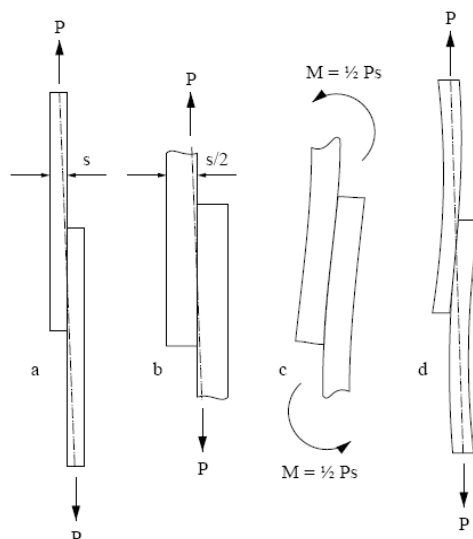


Figura 6.9 – Representação esquemática da flexão dos aderentes e das tensões normais resultantes nas extremidades da sobreposição: (a) junta antes da deformação, (b) excentricidade da carga, (c) momento flector, (d) deformação final da junta [177].

A solução mais simples e eficaz para garantir um alinhamento das forças numa junta de sobreposição simples é a utilização da junta de ressalto (*joggle lap joint*) [122], apresentada na Figura 6.10. Contudo, o ressalto traz dificuldades de fabricação acrescidas para esta junta, especialmente para substratos frágeis ou de elevada resistência.



Figura 6.10 – Junta de ressalto (*joggle lap joint*).

6.4 Modos de rotura

A norma ASTM D 5573 – 99 [178] classifica os modos de rotura em juntas de plástico reforçado com fibras (FRP). Esta norma prevê sete modos de rotura. Contudo, os mais frequentes são os seguintes (Figura 6.11):

- **Rotura adesiva**, na interface entre o aderente e o adesivo (a)
- **Rotura coesiva**, no interior do adesivo (b)
- **Rotura por tracção de um dos aderentes** (c)
- **Rotura mista** (d)

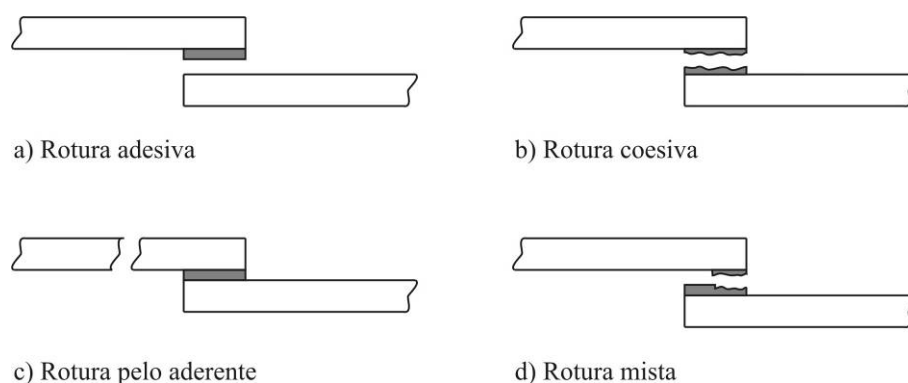


Figura 6.11 – Modos de rotura em juntas adesivas.

A rotura coesiva ocorre quando a ligação entre o adesivo e o substrato é mais forte do que a resistência interna do próprio adesivo. Neste caso as superfícies de rotura estão ambas cobertas por adesivo. Também pode ocorrer rotura coesiva do aderente mas, este modo de rotura, é geralmente conhecido como rotura do aderente ou substrato.

A rotura adesiva ocorre na interface entre o adesivo e um dos aderentes. Após rotura verifica-se que a superfície de um dos aderentes não apresenta resíduos de adesivo. A superfície de rotura do outro aderente apresenta-se coberta de adesivo. Neste caso ocorre falha na adesão entre o adesivo e a superfície do aderente. Segundo alguns autores, a rotura adesiva só ocorre se houver má preparação das superfícies. Todavia, trabalhos recentes [179-182] mostraram que, em juntas coladas de sobreposição simples, existe variação de tensões de arrancamento e de corte ao longo da espessura do adesivo, e que os valores máximos destas tensões ocorrem junto da interface. Isto pode explicar o aparecimento de uma rotura adesiva. Saliente-se ainda que muitas roturas consideradas inicialmente adesivas são, na realidade, roturas coesivas. De facto, uma observação rigorosa da superfície do substrato revela, por vezes, a existência de uma fina película de adesivo. Por este motivo alguns autores preferem o termo rotura aparente na adesão.

O modo de rotura preferencial é a rotura coesiva no adesivo ou no aderente, uma vez que se está a utilizar a totalidade da resistência dos materiais constituintes da junta. A rotura de um dos aderentes é demonstrativa de uma junta bem concebida, nomeadamente se a carga de rotura corresponder à resistência nominal do substrato.

A rotura mista consiste numa combinação de rotura adesiva e rotura coesiva, tal como mostra a Figura 6.11 (d). Por vezes este modo de rotura deve-se à limpeza ineficaz numa dada região das superfícies a ligar, ou mesmo do próprio adesivo.

6.5 Considerações sobre o projecto de juntas adesivas

Em resumo, há várias regras que o Engenheiro deve considerar quando projecta uma junta adesiva [122], tais como:

- 1) Minimizar as concentrações de tensões no adesivo.
- 2) Sempre que possível, projectar a junta de modo a que a transferência de carga se processe principalmente por corte.
- 3) As forças de arrancamento e clivagem devem ser minimizadas.
- 4) Distribuir as tensões da forma mais uniforme possível sobre toda a área de ligação.
- 5) A resistência da ligação é directamente proporcional à largura da ligação. O aumento da largura aumenta sempre a resistência da ligação. Aumentar o comprimento da zona colada nem sempre aumenta a resistência da ligação.
- 6) Geralmente, adesivos rígidos são melhores ao corte, e adesivos flexíveis são melhores ao arrancamento.
- 7) Apesar de, tipicamente, um adesivo com propriedades mecânicas mais elevadas produzir uma junta mais resistente, um adesivo com uma resistência coesiva menor mas com elevada capacidade de deformação pode levar a uma junta mais resistente em certos casos (em aplicações onde os gradientes de tensões são elevados).
- 8) A rigidez dos aderentes e adesivos influenciam a resistência de uma junta. De uma forma geral, quanto mais rígido o aderente relativamente ao adesivo, mais uniforme é a distribuição dos esforços na junta e maior é a resistência da ligação [183].
- 9) Quanto maior é o produto entre o módulo de Young e a espessura do aderente ($E \times e_s$), menor é a deformação durante o carregamento, e mais resistente é a junta.
- 10) Uma espessura uniforme da junta e uma camada de adesivo isenta de vazios são características mais importantes.

Capítulo 7

MATERIAIS SELECCIONADOS

7.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os diversos materiais utilizados na parte experimental deste trabalho. No início pretendeu-se colar materiais poliméricos com um adesivo epóxico. Para os substratos seleccionou-se o polietileno (PE) e o polipropileno (PP) porque são materiais reconhecidamente difíceis de unir por ligação adesiva. Para a colagem destes materiais com um adesivo epóxico foi necessário submeter as superfícies a um pré-tratamento para melhorar as propriedades de adesão. O pré-tratamento foi realizado através da deposição de um revestimento sobre as superfícies a colar. De facto, um dos objectivos deste trabalho passou por melhorar a resistência mecânica de ligações adesivas através de um prévio revestimento dos substratos. O material a depositar também será apresentado neste capítulo.

Contudo, durante a realização do trabalho verificou-se que surgiram no mercado adesivos particularmente indicados para colar poliolefinas sem preparação especial das superfícies. O primeiro contacto com este tipo de adesivos ocorreu numa visita realizada à Simoldes onde se pôde verificar a colagem dos *front-ends* dos Volkswagen (VW) Pólo. Nesta aplicação foi utilizado um adesivo acrílico de dois componentes, desenvolvido pela DOW Automotive, para realizar uma ligação híbrida metal/polipropileno reforçado com fibras longas, sem recurso a pré-tratamentos. Com esta ligação conseguiram maximizar o rácio rigidez/peso, reduzir as concentrações de tensões (associadas às ligações mecânicas) e aumentar a capacidade da estrutura em suportar esforços porque a carga é distribuída por toda a estrutura [184, 185].

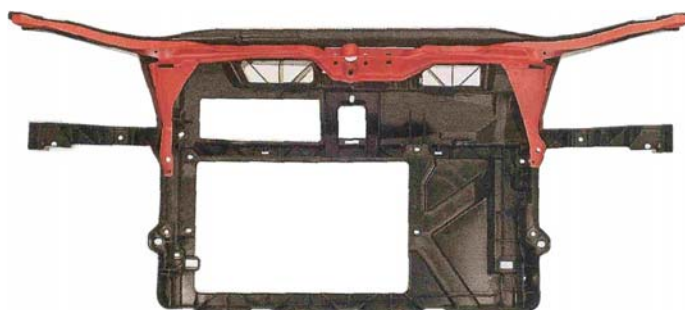


Figura 7.1 – *Front-end* do VW Pólo com o reforço metálico colado (a vermelho) [185]

O aparecimento destes adesivos estruturais, particularmente indicados para colar materiais de baixa energia superficial, sem pré-tratamento dos substratos, conduziu o trabalho para o

estudo deste tipo de adesivos. Foram experimentados dois adesivos, um da 3M[®] e outro da Loctite[®], que têm aplicações idênticas ao desenvolvido pela Dow utilizado na aplicação anteriormente referida. Além da colagem de PE e PP, foram também utilizados outros materiais para substratos como, por exemplo, compósitos carbono/epóxico, compósitos vidro/poliéster e liga de alumínio.

Nos sub-capítulos seguintes serão apresentados os materiais utilizados como substratos, seguindo-se os adesivos e, por fim, o material utilizado como revestimento.

7.2 Substratos

7.2.1 Polietileno e polipropileno

Uma parte muito significativa dos termoplásticos empregues na indústria de transformação são as poliolefinas onde se inserem, entre outros, os polietilenos de alta e baixa densidade e o polipropileno [186]. O polietileno (PE) obtém-se por polimerização do etileno que é um hidrocarboneto. A molécula de etileno, C₂H₄, tem uma ligação covalente dupla entre os átomos de carbono e quatro ligações covalentes simples entre os átomos de carbono e de hidrogénio (Figura 7.2). Trata-se de uma molécula insaturada uma vez que tem uma ligação dupla carbono-carbono. Quando a molécula de etileno é activada de modo a que a ligação dupla entre os dois átomos de carbono é “aberta”, a ligação covalente dupla é substituída por uma ligação covalente simples, conforme se mostra na Figura 7.3. Como resultado da activação, cada átomo de carbono da molécula inicial de etileno fica com um electrão livre que se pode ligar covalentemente a outro electrão livre de outra molécula [4].

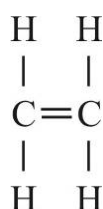


Figura 7.2 – Ligações covalentes da molécula de etileno.

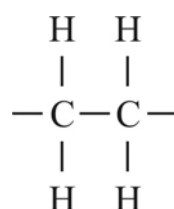


Figura 7.3 – Estrutura das ligações covalentes de uma molécula activada de etileno

A reacção geral da polimerização em cadeia do monómero etileno está escrita na Figura 7.4. O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi produzido comercialmente, pela primeira vez, na Grã-Bretanha em 1939, usando uma autoclave com pressões que ultrapassavam 100 MPa e uma temperatura de cerca 300°C. O polietileno de alta densidade (PEAD) foi produzido comercialmente, pela primeira vez, pelos processos Philips e Ziegler, em 1956-1957, recorrendo a catalisadores especiais. Nestes processos, a pressão e temperatura da reacção de

conversão do etileno em polietileno é consideravelmente mais baixa. No caso do processo Philips usam-se temperaturas de 100 a 150°C e pressões de 2 a 4 MPa.

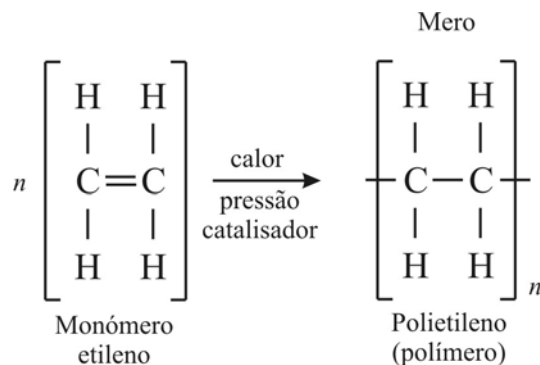


Figura 7.4 – Reacção geral da polimerização em cadeia do monómero etileno em polietileno.

Mais recentemente (em 1976), foi desenvolvido um processo novo, mais simples, para a produção de polietileno, em que se utilizam pressões de cerca de 0,7 a 2 MPa e uma temperatura de cerca de 100°C. O polietileno produzido é descrito como polietileno linear de baixa densidade e tem uma estrutura em cadeia linear com pequenas ramificações laterais oblíquas [4]. A Figura 7.5 permite comparar as estruturas das cadeias dos diferentes tipos de polietileno.

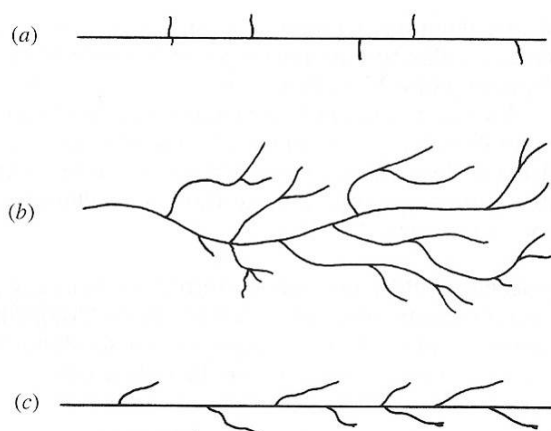


Figura 7.5 – Estrutura das cadeias dos diferentes tipos de polietileno: (a) de alta densidade, (b) de baixa densidade, (c) linear de baixa densidade [4].

O PEBD tem uma estrutura de cadeia ramificada, o que lhe diminui o grau de cristalinidade e a densidade. O grau de ramificação é superior ao do PEAD, sendo as cadeias laterais mais longas e mais frequentes (cerca de 25 a 30 por cada 1000 átomos de carbono da cadeia principal). Esta maior ramificação impede que as moléculas se agrupem tão ordenadamente como no PEAD e, assim, o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão (T_m : entre 110 a 120°C) são menores. A estrutura ramificada também faz baixar a resistência mecânica do PEBD, porque reduz as forças de ligação intermoleculares. Pelo contrário, no PEAD as macromoléculas, cujo grau de polimerização varia entre 5000 e 15000, são lineares,

apresentando, esporadicamente, cadeias laterais curtas. A ramificação é reduzida, não ultrapassando os cinco a sete grupos metilo (CH_2) por 1000 átomos de carbono da cadeia principal. Este tipo de polietileno apresenta duas temperaturas de transição. A temperatura de transição vítrea (T_g), é próxima de -90°C , o que torna este polímero tenaz e flexível à temperatura ambiente. A temperatura T_m situa-se entre os 130 e 135°C . O PEAD apresenta grande inércia química e é a mais densa das poliolefinas devido à linearidade e baixa ramificação da cadeia principal.

O polietileno é, sem dúvida, o material plástico mais usado; em 1993, correspondeu a 35% das vendas totais nos Estados Unidos da América [4]. A principal razão para este facto prende-se com o seu baixo custo e com muitas propriedades importantes do ponto de vista industrial, tais como a tenacidade, à temperatura ambiente e a baixas temperatura, com resistência mecânica suficiente para muitas aplicações, a boa flexibilidade numa vasta gama de temperaturas, mesmo até -73°C , a excelente resistência à corrosão, as óptimas propriedades de isolamento, a ausência de cheiro e sabor e a baixa transmissão de vapor de água.

O polietileno é aplicado em recipientes, embalagens de alimentos e produtos industriais, frascos de cosméticos e medicamentos, utensílios domésticos, isolamentos eléctricos, tubagens químicas, frascos para detergentes, sacos para supermercados, caixotes, tubagem de gás, revestimento de reservatórios de água, tanques de água, entre muitas outras. A Figura 7.6 apresenta algumas aplicações do PE.



Figura 7.6 – Algumas aplicações do PE.

O polipropileno (PP) é o terceiro plástico mais importante do ponto de vista do volume de vendas nos E.U.A. e é um dos mais baratos, uma vez que pode ser sintetizado a partir de matérias-primas petroquímicas baratas. A unidade química estrutural de repetição encontra-se na Figura 7.7.

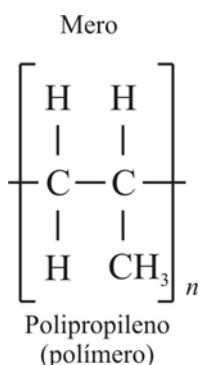


Figura 7.7 – Unidade química estrutural de repetição do PP.

Ao passar do PE para o PP, a substituição de cada um de dois átomos de carbono da cadeia polimérica principal por um grupo metilo, restringe a rotação das cadeias, originando um material mais resistente mecanicamente, mas menos flexível. Os grupos metilo também provocam um aumento das temperaturas T_g e T_m . O ponto de fusão é mais elevado que o dos polietilenos, cerca de 170°C, permitindo que os seus produtos sejam esterilizáveis. No entanto, a baixas temperaturas é mais frágil do que as outras poliolefinas. Como principais propriedades, realçam-se o seu baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, fácil coloração, elevada resistência à flexão e fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15°C, boa estabilidade térmica. Como tem a propriedade, única entre todos os polímeros, de formar articulações altamente resistentes à fadiga, é possível moldar recipientes com tampas articuladas numa só peça. As suas propriedades mecânicas, assinaláveis para um polímero dos mais baratos, têm feito do PP um material muito utilizado em peças sujeitas a grandes esforços, moldadas por injeção. Algumas das suas aplicações são: brinquedos, copos, recipientes para alimentos ou remédios, carcaças para electrodomésticos, tubos para cargas de canetas esferográficas, carpetes, seringas, material hospitalar esterilizável, peças para automóveis (para-choques, pedais, carcaças de baterias, interior de estofos, lanternas, ventoinhas, ventiladores, peças diversas no habitáculo), peças para máquinas de lavar e material aquático (pranchas de bodyboard). Actualmente há uma tendência no sentido de se utilizar exclusivamente o PP no interior dos automóveis. A figura seguinte apresenta algumas aplicações do PP. Na Tabela 7.1 são apresentadas algumas propriedades dos materiais anteriormente referidos.



Figura 7.8 – Exemplos de aplicações do PP.

Tabela 7.1 – Algumas propriedades dos polietilenos de baixa e alta densidade e do polipropileno [4].

	Densidade [g/cm³]	Resistência à tracção [MPa]	Temperatura máxima de utilização (sem carga) [°C]
PEBD	0,92-0,93	6-17	80-100
PEAD	0,95-0,96	20-37	80-120
PP	0,90-0,91	33-38	105-150

Os materiais utilizados neste estudo foram o polipropileno (PP, Dehoplast[®]) e o polietileno (PE500, Dehoplast[®]) cujas propriedades são referidas na ficha técnica apresentada no Anexo 2. Algumas dessas propriedades estão indicadas na Tabela 7.2. Contudo, os valores indicados na ficha técnica podem apresentar variações de lote para lote. Assim, sabendo que a resistência de uma junta adesiva também depende das propriedades dos substratos, optou-se por determinar experimentalmente algumas propriedades mecânicas destes materiais, nomeadamente a resistência mecânica e o módulo de Young. Além disso, para a simulação numérica de juntas adesivas com substratos de PE e PP, é necessário considerar o comportamento plástico dos materiais, que será determinado por ensaios de tracção.

Tabela 7.2 – Propriedades mecânicas dos substratos de PE e PP (fornecidas pelo fabricante).

	PE 500	PP
Tensão limite elástico [MPa]	> 28	32
Deformação elástica [%]	≥ 8	≥ 14
Tensão de rotura [MPa]	36	---
Deformação na rotura [%]	> 50	---
Módulo de Young [MPa]	≥ 800	≥ 1150

Realizaram-se ensaios de tracção segundo as recomendações da norma NF T 51-034 [187]. Os provetes de tracção (Figura 7.9) foram obtidos por maquinaria a partir de placas com uma espessura nominal de 3 mm. Foram fabricados provetes segundo cada uma de duas direcções, perpendiculares e orientadas no plano da placa, como mostra a Figura 7.10. Os ensaios de tracção foram realizados à temperatura ambiente, numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron[®] modelo 4208, equipada com amarras de fricção (Figura 7.11). Utilizaram-se velocidades de ensaio de 50 mm/min para determinar as propriedades de resistência e de 1 mm/min para determinar o módulo de elasticidade. Utilizou-se um extensómetro, com um comprimento inicial (L_e) de 50 mm, para avaliar as deformações longitudinais (Figura 7.12). Foram realizados cinco ensaios para cada condição (velocidade de ensaio, direcção do provete e material).

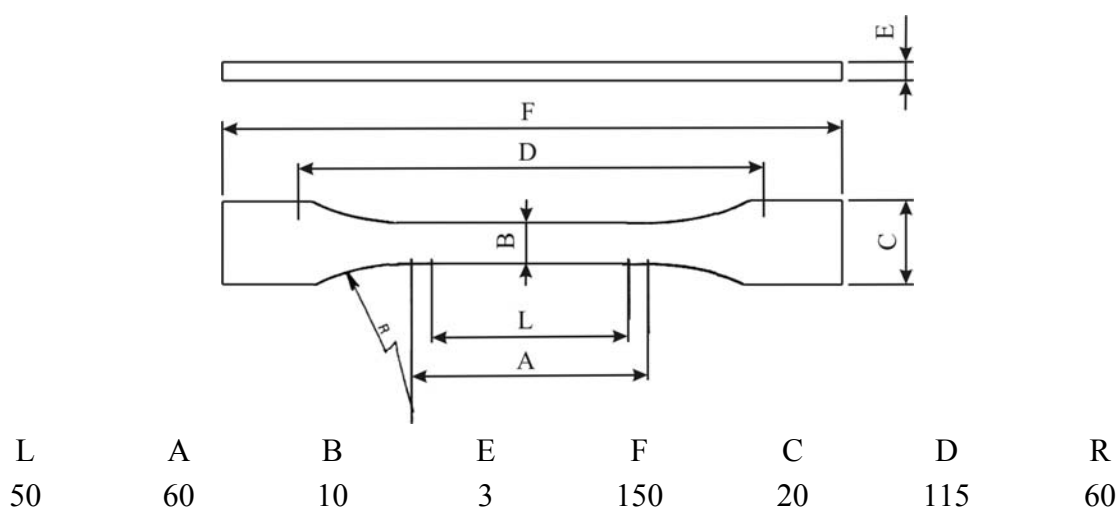


Figura 7.9 – Geometria e dimensões nominais (em mm) do provete de tracção (provetes tipo 1).

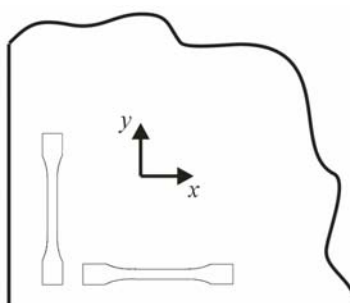


Figura 7.10 – Direcções, perpendiculares e orientadas no plano da placa, segundo as quais foram retirados os provetes de tracção.



Figura 7.11 – Máquina universal de ensaios mecânicos Instron® modelo 4208 (INEGI-CEMACOM).



Figura 7.12 – Provete de PE com extensómetro acoplado.

O módulo de elasticidade foi obtido através da seguinte expressão:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (\text{Eq. 7.1})$$

onde $\Delta\sigma$, corresponde à diferença de tensão aplicada entre os pontos 500 $\mu\varepsilon$ (0,0005 mm/mm) e 2500 $\mu\varepsilon$ (0,0025 mm/mm) e $\Delta\varepsilon$ corresponde à diferença de deformação entre os pontos 500 $\mu\varepsilon$ e 2500 $\mu\varepsilon$, ou seja $\Delta\varepsilon$ tem um valor nominal igual a 2000 $\mu\varepsilon$ (0,002 mm/mm).

A tensão máxima foi determinada pelo quociente entre a carga máxima e a área inicial da secção transversal do provete através da seguinte expressão:

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{P_{\text{máx}}}{A} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

onde $P_{\text{máx}}$ corresponde à carga máxima atingida durante o ensaio de tracção e A à área média da secção transversal intermédia inicial do provete. A Tabela 7.3 apresenta a tensão máxima obtida para provetes de PE e de PP retirados segundo as duas direcções referidas na Figura 7.10.

Tabela 7.3 – Tensão máxima do PE e PP obtida experimentalmente em função da direcção do provete.

	PE		PP	
	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa]	Desvio padrão	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa]	Desvio padrão
Direcção x	26,16	0,162	38,79	0,324
Direcção y	26,79	0,395	38,72	0,133

Da tabela anterior podemos constatar que a tensão máxima não foi afectada pela direcção segundo a qual o provete foi fabricado.

A Figura 7.13 apresenta as curvas σ - ε obtidas para uma velocidade de ensaio de 1 mm/min e que serviram para determinar o módulo de Young do PE e do PP. A Figura 7.14 apresenta as curvas σ - δ obtidas para uma velocidade de ensaio de 50 mm/min e que permitiram determinar a tensão máxima dos dois materiais analisados. Em cada gráfico estão traçadas 10 curvas que resultaram do ensaio de cinco provetes retirados segundo cada uma das duas direcções anteriormente referidas. Também a partir destas figuras podemos concluir que as propriedades à tracção destes materiais não variam com a direcção segundo as quais são avaliadas, ou seja os materiais apresentam um comportamento isotrópico.

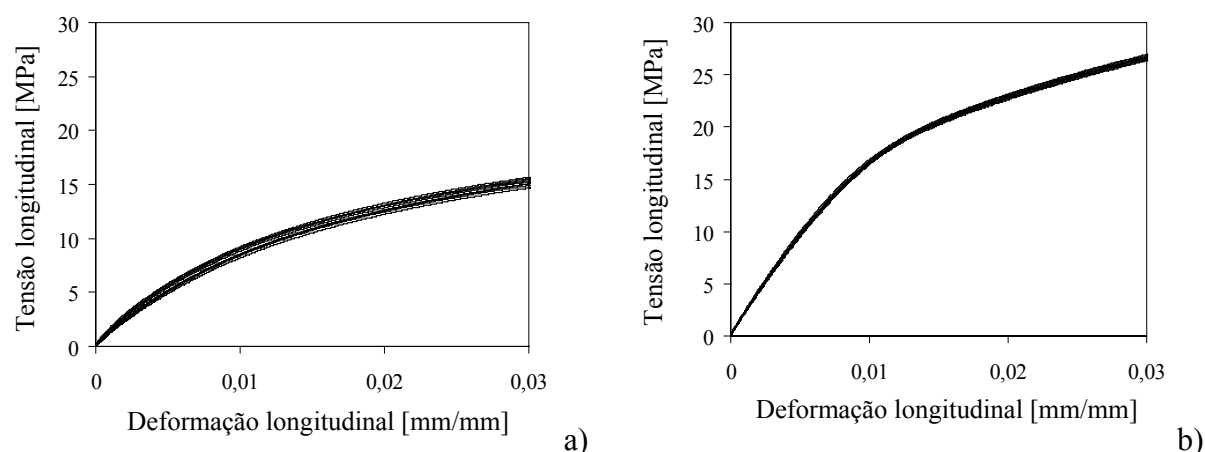


Figura 7.13 – Curvas σ - ϵ obtidas no ensaio de tracção do PE (a) e do PP (b) para $v= 1$ mm/min.

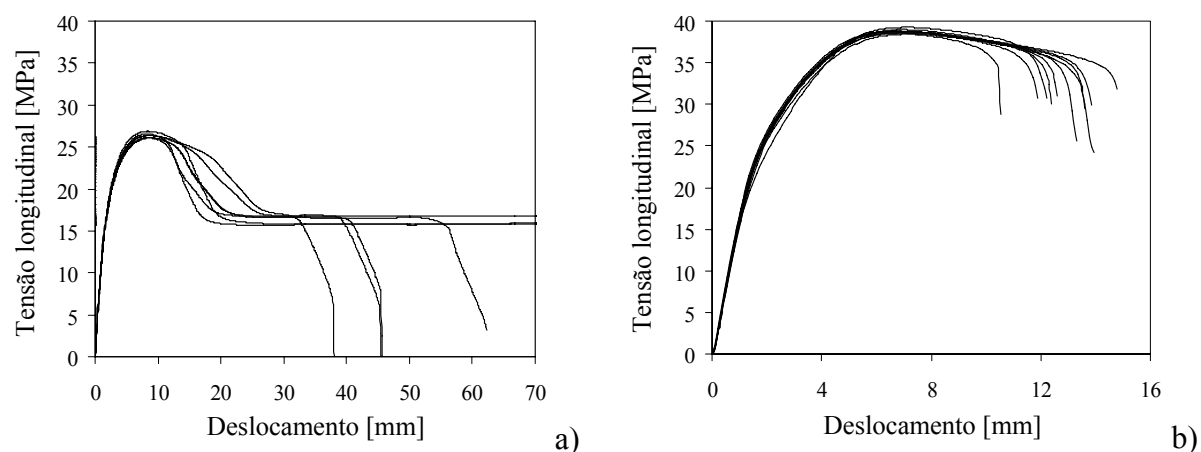


Figura 7.14 – Curvas σ - δ obtidas no ensaio de tracção do PE (a) e do PP (b) para $v= 50$ mm/min.

A Tabela 7.4 apresenta os valores médios e o desvio padrão das propriedades anteriormente referidas. Cada valor resulta da média de 10 ensaios.

Tabela 7.4 – Propriedades mecânicas do PE e do PP obtidas experimentalmente.

	PE		PP	
	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa]	E [MPa]	$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa]	E [MPa]
Média	26,48	1157,76	38,76	2011,54
Desvio padrão	0,42	73,84	0,24	46,33

Comparando os valores das propriedade mecânicas do PE e do PP indicados pelo fabricante (Tabela 7.2) com os valores obtidos experimentalmente (Tabela 7.4) verifica-se que a tensão máxima do PE obtida experimentalmente é inferior à indicada pelo fabricante. Os valores para o módulo de elasticidade estão dentro dos esperados.

7.2.2 Compósitos

Os materiais compósitos são misturas de dois ou mais materiais. A maioria dos materiais compósitos consiste numa mistura de um material de reforço com um material compatível que serve de ligante (matriz), de modo a obterem-se determinadas características e propriedades. De uma forma geral, os componentes de um material compósito não se dissolvem e podem ser fisicamente identificados pelas interfaces que os separam. Dos diversos tipos de material compósito, destacam-se os do tipo fibroso (formados por fibras no seio de uma matriz) ou de partículas (formados por partículas no seio de uma matriz). Os materiais compósitos são amplamente utilizados na indústria, nomeadamente os plásticos reforçados com fibras de vidro (GFRP – *Glass Fibre Reinforced Plastics*). Estes compósitos utilizam maioritariamente o poliéster insaturado como matriz polimérica. Os compósitos avançados, como as combinações de fibra de carbono-resina epoxídica (CFRP – *Carbon Fibre Reinforced Plastics*) e de fibra de grafite-resina epoxídica, estão a tornar-se cada vez mais importantes nas aplicações estruturais de maior exigência técnica [4, 124].

Uma camada de material compósito de CFRP é uma camada formada por fibras dispostas de forma unidireccional ou tecido com fibras cruzadas numa matriz. No caso das fibras unidireccionais, a camada é denominada de camada unidireccional e apresenta a configuração apresentada na Figura 7.15.

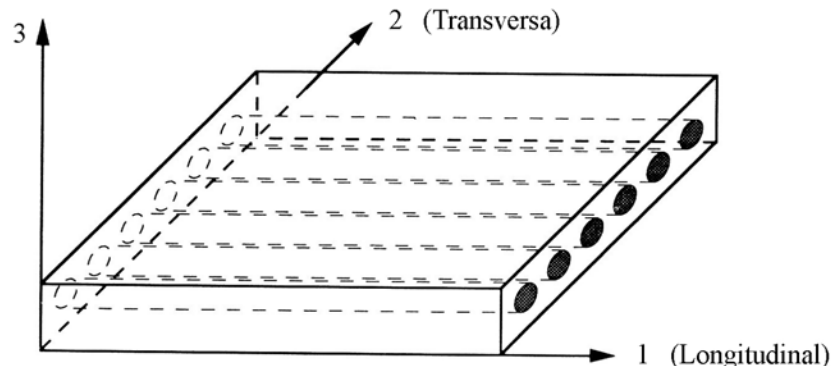


Figura 7.15 – Camada de material compósito.

A camada de material compósito unidireccional é ortotrópica (contém três planos mutuamente perpendiculares de simetria) com os eixos principais na direcção das fibras (direcção 1), normal às fibras no plano da camada (direcção 2) e normal ao plano da camada (direcção 3). Estes eixos principais são denominados de 1, 2 e 3, respectivamente. Um laminado compósito consiste em duas ou mais camadas de compósito (unidireccionais ou em tecido) sobrepostas com a mesma orientação ou em orientações diferentes (Figura 7.16).

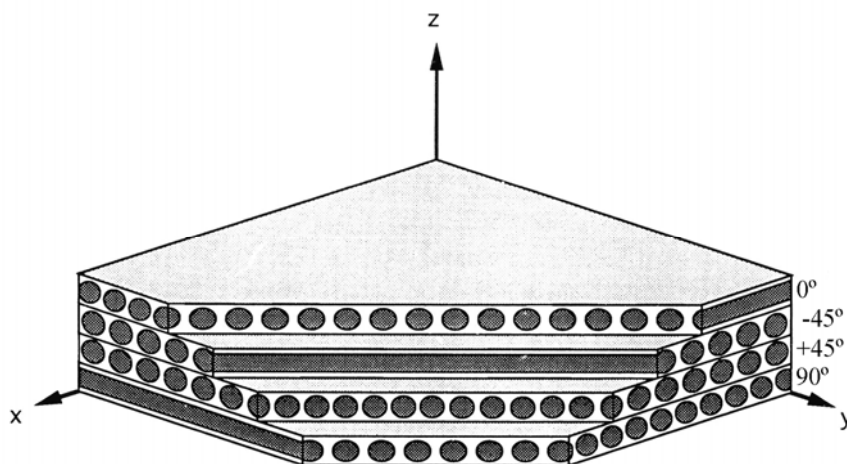


Figura 7.16 – Camadas de material compósito sobrepostas em várias orientações.

A Figura 7.16 representa um material compósito composto por quatro camadas unidireccionais sobrepostas, onde a camada superior apresenta um ângulo entre a orientação das fibras e o eixo dos xx de 0^0 e as inferiores de -45^0 , $+45^0$ e 90^0 , por ordem descendente.

O advento dos materiais compósitos avançados reforçados a fibras é considerado por muitos autores como sendo a revolução tecnológica mais importante desde o motor a jacto. A designação de avançado refere-se aos materiais compósitos com características excepcionais de resistência e rigidez específicas, como são os compósitos reforçados a fibras de boro e grafite, por oposição aos compósitos de uso mais corrente e características inferiores como são os compósitos reforçados a fibras de vidro. Estes materiais avançados apresentam principalmente duas características bastante superiores aos restantes materiais de engenharia: a resistência e rigidez específicas, isto é, por unidade de massa. Por exemplo, uma aplicação em compósito, com a mesma resistência e rigidez da mesma aplicação em aço de alta resistência, pode apresentar um peso inferior em 70%. Estes compósitos podem chegar a ser três vezes mais rígidos do que o alumínio, o material mais utilizado na indústria aeronáutica, produzindo assim estruturas que chegam a pesar apenas 60% das mesmas estruturas em alumínio. Além destes factos, os componentes em material compósito podem ser processados para que satisfaçam determinados requisitos de resistência e rigidez nas direcções de solicitação. As vantagens dos materiais compósitos podem-se sintetizar em excelentes características mecânicas, baixo custo e peso reduzido.

As características mecânicas em que os compósitos mais se destacam dos restantes são a resistência mecânica e rigidez, características que se superiorizam ainda mais dos restantes materiais de engenharia se forem considerados em termos específicos, isto é, para a mesma massa. Em primeiro lugar são analisadas as propriedades dos materiais constituintes, a fibra e a matriz, que contribuem para a resistência da lâmina unidireccional. De seguida mostra-se como as características da lâmina influenciam as características do laminado (Figura 7.17).

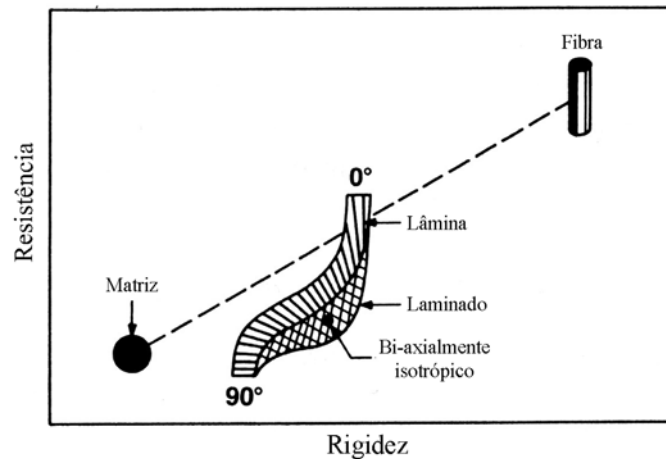


Figura 7.17 – Características de resistência e rigidez.

É possível verificar que as fibras de reforço utilizadas nos compósitos apresentam características excepcionais de resistência e rigidez. Estas fibras são combinadas com o material da matriz, tipicamente de resistência e rigidez reduzidas, formando uma lâmina unidireccional. Esta lâmina apresenta propriedades altamente dependentes da orientação, sendo as propriedades mais elevadas obtidas na direcção das fibras. Perpendicularmente às fibras (para 90°), as propriedades são as mais reduzidas, sendo próximas das propriedades da matriz. Sendo um laminado compósito constituído por uma sobreposição de várias lâminas unidireccionais com orientações iguais ou distintas entre si, as propriedades deste encontram-se compreendidas entre as de uma lâmina a 0° e uma lâmina a 90° . Numa região intermédia encontra-se uma combinação de sobreposições de lâminas que criam um compósito bi-axialmente isotrópico, devido ao facto de ter propriedades idênticas em pelo menos duas direcções perpendiculares entre si. A Figura 7.18 evidencia uma representação de resistência e rigidez específicas para alguns compósitos e outros materiais de engenharia.

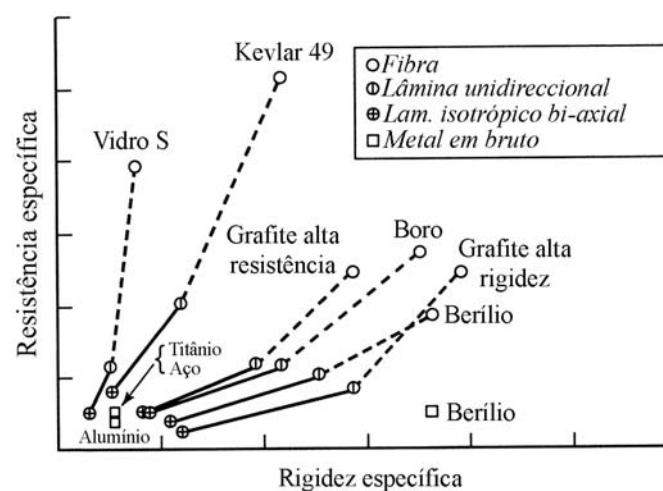


Figura 7.18 – Resistência e rigidez específicas para alguns materiais.

A indústria aeroespacial tem contribuído nos últimos anos para o desenvolvimento e aplicação dos compósitos reforçados com fibras de vidro, carbono, aramida e boro. De facto, os compósitos reforçados com carbono e aramida têm vindo a ser utilizados em foguetes e mísseis, devido à sua elevada resistência específica. Uma das aplicações iniciais dos compósitos reforçados com fibras de carbono foi a indústria aeronáutica/espacial, devido às propriedades características destes materiais em termos de expansão térmica. De facto, verifica-se que, por exemplo, o carbono apresenta um coeficiente de expansão térmica extremamente reduzido e negativo segundo a direcção das fibras. Este detalhe permite desenhar as estruturas alinhando a direcção das fibras para que a estrutura apresente uma distorção extremamente reduzida com a variação de temperatura. As estruturas espaciais, como a representada na Figura 7.19, utilizam fibras de carbono de elevado módulo e resinas especialmente formuladas para que a estrutura apresente uma estabilidade dimensional extremamente elevada.

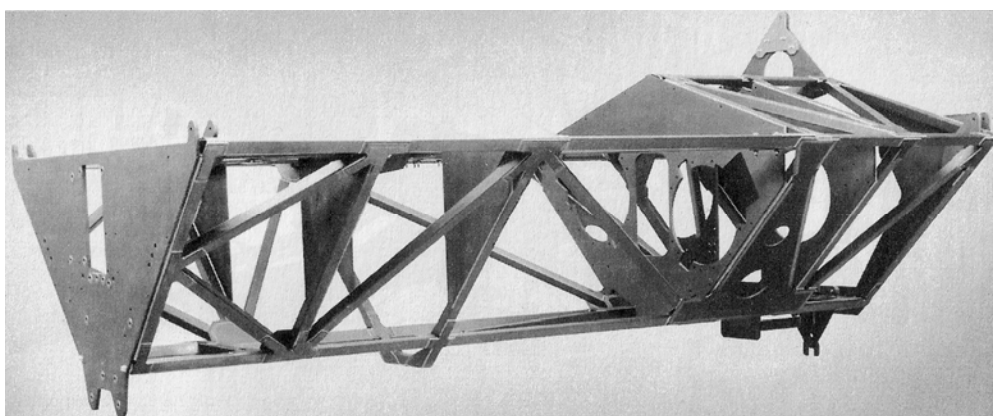


Figura 7.19 – Banco óptico para aplicação aeroespacial, produzido em CFRP.

Os compósitos reforçados a fibras de carbono, e por vezes também os compósitos reforçados a fibras de aramida, têm sido também amplamente utilizados em aviões e helicópteros militares, devido aos seus elevados valores de resistência e rigidez específicas. Por exemplo, o helicóptero do exército Norte-Americano Comanche utiliza compósitos reforçados com fibras de carbono em cerca de 70% da sua estrutura, bem como nas suas hélices. O avião militar V-22 Osprey utiliza compósito reforçado com fibras de carbono em 40% da sua estrutura e compósito reforçado com fibras de vidro em 8% da mesma.

A aplicação de materiais compósitos na aviação comercial tem sido bastante inferior à verificada para a aviação militar devido principalmente aos custos elevados deste tipo de material, bem como de processamento. A companhia Airbus introduziu em 1985 um estabilizador vertical em carbono/epóxico nos seus aviões, sendo que a partir dessa data tem vindo a aumentar o número de componentes em compósito. Este avião já inclui também o estabilizador traseiro em compósito, utilizando também este material em muitas outras aplicações como superfícies de controlo, portas de acesso e outros componentes. O avião comercial Boeing 777 também utiliza estabilizadores horizontais e verticais em compósito

reforçado com fibras de carbono. O estabilizador horizontal e de cauda deste avião apresentam comprimentos de 2 e 10 m, respectivamente, sendo integralmente constituídos por carbono/epóxico endurecido. Este avião apresenta uma lotação de 400 passageiros e 10% do seu peso em compósitos.

Os materiais compósitos também têm vindo a tornar-se populares em algumas aplicações para desporto (Figura 7.20). Uma destas aplicações em que os compósitos reforçados com fibras de carbono foram inicialmente utilizados foi a dos tubos de tacos de golfe. O seu peso reduzido e rigidez elevada permitiram a concentração do peso do taco de golfe na sua extremidade, aumentando assim o desempenho do mesmo. Estas tubagens eram produzidas pelo processo de enrolamento filamentar. As raquetes de ténis também são usualmente fabricadas em compósito reforçado com fibras de carbono. Os compósitos reforçados com fibras de vidro têm também aplicação neste campo, nomeadamente em arcos de tiro ao alvo.

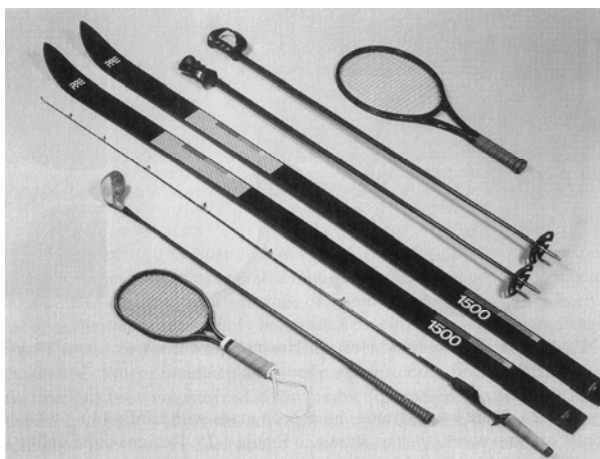


Figura 7.20 – Acessórios de desporto processados em material compósito.

Nestas aplicações, os factores primordiais para a escolha de materiais compósitos como matéria-prima são a rigidez específica e elevada capacidade de absorção de vibrações. É usual o processamento de canas de pesca em material compósito, cujo preço, relativamente elevado, pode ser reduzido devido à produção de grandes séries.

Outra aplicação típica dos materiais compósitos reforçados com fibras é em mastros de barcos à vela, sendo utilizadas fibras de vidro como reforço em barcos de custo moderado e fibras de carbono em alta competição. Entre estes dois tipos de reforço, o carbono permite obter um peso inferior, mas obriga a maiores cuidados no sentido de prevenir danificação accidental. Os compósitos reforçados com fibras de carbono são actualmente os materiais de eleição para a construção de chassis em carros de fórmula 1, devido às razões óbvias de resistência e rigidez específicas, mas também porque estes proporcionam melhores características de protecção dos ocupantes em caso de acidente.

No mercado de barcos de recreio, a utilização de compósitos reforçados a fibras de vidro encontra-se amplamente difundida devido à sua elevada resistência à corrosão e custo reduzido. As canoas e kayaks de competição são processadas em fibra de aramida. Alguns barcos de alta competição, nomeadamente na America's Cup, utilizam cascos em fibra de carbono. A barreira mais evidente à utilização destes compósitos é o seu custo elevado, sendo que a redução no custo dos mesmos produziria um aumento significativo na sua utilização. Outro produto que tem vindo a utilizar os compósitos de carbono/epóxico é o quadro de bicicleta. Neste caso, os processos mais difundidos são o de enrolamento filamentar e de entrelaçar cordões de fibras na forma de tubo, e fixação por insertos de material metálico, ou mesmo de material compósito.

A utilização de compósitos na indústria automóvel tem sido relativamente reduzida, apesar de existirem algumas previsões há alguns anos no sentido oposto. Alguns exemplos de materiais compósitos utilizados em veículos incluem molas de lâminas, veios de transmissão e compósitos de fibras curtas utilizados em alguns painéis.

Em aplicações automóveis, a principal barreira na utilização de compósitos tem sido o seu elevado custo. Têm sido construídas estruturas em material compósito como protótipos, sendo estudadas as melhores formas de redução nos custos de processamento, de forma a tornar a utilização de compósitos mais viável. Até agora o processo mais promissor é o RTM (*Resin Transfer Molding*), onde a matriz é em poliuretano de cura rápida. Os compósitos em fibra de vidro têm sido também utilizados em protótipos de estruturas de automóveis. No entanto, é questionável a viabilidade da substituição do aço por compósito reforçado a fibra de vidro, e se a redução no peso justifica esta mudança. Cada vez mais esta hipótese é de ter em conta, devido ao sucessivo aumento do preço dos combustíveis.

Um possível mercado para aplicação de compósitos é o mercado de infraestruturas, como edifícios e pontes. Por exemplo, a utilização de materiais compósitos tem vindo a ser considerada como reforço de estruturas de betão. A corrosão em reforços de aço é um problema a superar, particularmente em pilares de pontes submersos, conduzindo à deterioração da resistência da estrutura. Devido a este facto, compósitos reforçados a fibras de vidro e de carbono têm vindo a ser utilizados como materiais substituindo o aço. Estes materiais também têm vindo a ser considerados para reforço de edifícios e pontes no que concerne à resistência sísmica. No entanto, e como seria de esperar, o custo representa uma barreira considerável para este tipo de aplicação.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de laminados de carbono/epóxico: com espessuras de 1,2 mm (CFRP12) e 2,4 mm (CFRP24). O laminado de CFRP12 consiste num compósito unidireccional com matriz de epóxico obtido por pultrusão na unidade CEMACOM do INEGI. O laminado CFRP24 é constituído por 16 camadas de pré-impregnado unidireccional da SEAL[®] (Texipreg HS 160 RM), com a sequência de empilhamento $[0_2, 90_2, 0_2, 90_2]_s$. Os

laminados foram produzidos por empilhamento manual e curados numa prensa de pratos quentes durante uma hora a 130°C. A pressão de cura foi de 4 bar.

Os substratos de GFRP utilizados neste trabalho foram produzidos por pultrusão no CEMACOM-INEGI e apresentavam uma matriz de poliéster reforçada com fibras de vidro tipo E. Este compósito é constituído por uma manta com direcção aleatória no exterior e fibras unidireccionais no núcleo. Devido à complexidade deste material e ao facto de ainda estar numa fase de desenvolvimento, este foi considerado, por aproximação, como isotrópico e com módulo de elasticidade (E) de 22 GPa, obtido experimentalmente por ensaio de tracção do substrato.

7.2.3 Alumínio e ligas de alumínio

O alumínio, apesar de ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, é o metal mais recente usado à escala industrial (Figura 7.21). Apesar de ser utilizado milénios antes de Cristo, o alumínio começou a ser produzido comercialmente há cerca de 150 anos. O seu nível de produção actualmente supera mesmo a soma de todos os outros metais não ferrosos. Esses dados já mostram a importância do alumínio para a nossa sociedade. Sabe-se que, mesmo nas civilizações mais antigas, este metal dava um tom de modernidade e sofisticação aos mais diferentes artefactos. Hoje, os Estados Unidos e o Canadá são os maiores produtores mundiais de alumínio. Entretanto, nenhum deles possui jazidas de bauxita no seu território, dependendo exclusivamente da importação. O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na região amazónica, sendo apenas suplantado pela Austrália e Guiné.

O alumínio é um elemento químico de símbolo Al de número atómico 13 (13 prótons e 13 electrões) com massa atómica 27 u. O alumínio é sólido à temperatura ambiente, sendo o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre. O seu reduzido peso, condutividade eléctrica, resistência à corrosão e baixo ponto de fusão conferem-lhe uma multiplicidade de aplicações (Figura 7.22), especialmente nas soluções de engenharia aeronáutica. Embora este material seja fácil de reciclar, o que aumenta sua vida útil e a estabilidade do seu valor, a elevada quantidade de energia necessária para a sua obtenção reduzem o seu campo de aplicações, além das implicações ecológicas negativas relativas aos subprodutos do processo de reciclagem, ou mesmo de produção do alumínio primário. O alumínio possui uma combinação de propriedades que o tornam um material muito útil em engenharia. Em primeiro lugar, o alumínio apresenta uma densidade reduzida (2,70 g/cm³), sendo a sua densidade aproximadamente um terço do aço ou cobre. Apresenta também uma resistência à corrosão na maioria dos meios naturais, devido à estabilidade do filme de óxido que se forma à sua superfície. De facto, possui um aspecto cinza prateado e fosco, devido à fina camada de óxidos que se forma rapidamente quando exposto ao ar. Embora o alumínio puro apresente uma baixa resistência mecânica, as suas ligas podem ter resistências até 690 MPa [4]. É muito maleável, muito dúctil, apto para a maquinagem e fundição, além de ter uma excelente

resistência à corrosão e durabilidade devido à camada protectora de óxido. É o segundo metal mais maleável, sendo o primeiro o ouro, e o sexto mais dúctil. Como não é tóxico, também tem sido extensivamente usado em recipientes e embalagens para alimentos. O alumínio é muito utilizado na indústria electrónica devido às suas propriedades eléctricas. O preço relativamente baixo do alumínio, aliado a estas propriedades, fazem com que este metal tenha uma grande importância industrial. Como material de construção, além de ser um material leve, versátil, resistente e durável, capaz de agradar a arquitectos e consumidores devido ao seu agradável aspecto visual e função decorativa, o alumínio tem conquistado um destaque cada vez maior dentro das mais variadas aplicações na construção civil. Antes encontrado apenas em esquadrias e telhas, tornou-se nas últimas décadas uma tendência na arquitectura, como opção para revestimentos internos e de fachadas, sendo encontrado ainda em peças de acabamento, atendendo a diversos nichos desse mercado, como é o caso de molduras para pontos de electricidade. Hoje, o alumínio está presente em telhas, revestimentos, caixilharia, divisórias, forros e em muitos detalhes de concepções arquitectónicas modernas, com facilidade de manutenção, o que reflecte directamente na projecção de custos de uma obra.

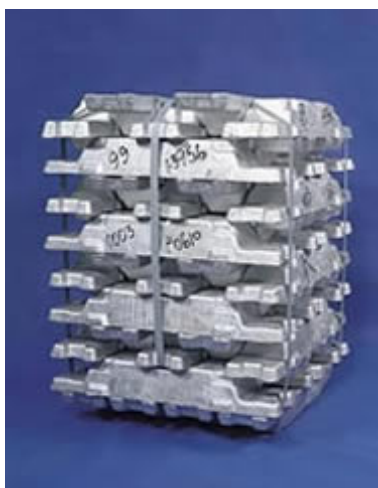


Figura 7.21 – Lingotes de alumínio em bruto.



Figura 7.22 – Diversas aplicações em alumínio.

Considerando a quantidade e o valor do metal utilizado, o uso do alumínio excede o de qualquer outro metal, excepto o aço. É um material importante em múltiplas actividades económicas. O alumínio puro é maleável e frágil, porém suas ligas com pequenas quantidades de cobre, manganês, silício, magnésio e outros elementos apresentam uma grande quantidade de características adequadas às mais diversas aplicações. Estas ligas constituem o material principal para a produção de muitos componentes dos aviões e foguetes. Quando se evapora o alumínio no vácuo, forma-se um revestimento que reflecte tanto a luz visível como a infravermelha. Como a capa de óxido que se forma impede a deterioração do revestimento, utiliza-se o alumínio para a fabricação de espelhos de telescópios, em substituição aos de prata. Devido à sua grande reactividade química é usado, quando finamente pulverizado, como combustível sólido para foguetes e para a produção de explosivos. Ainda usado como ânodo de sacrifício e em processos de aluminotermia para a obtenção de metais.

No estudo apresentado foram realizadas JSS's envolvendo substratos de uma liga de alumínio (AW6063-T6) com o intuito de analisar a capacidade dos adesivos acrílicos, utilizados neste trabalho, em aderir a este material metálico. Para este material foi determinado experimentalmente o módulo de Young ($E = 67$ GPa).

7.3 Adesivos

No decorrer deste trabalho utilizamos os seguintes adesivos:

- a) Adesivo epóxico: Araldite[®] 420 A/B (Figura 7.23);
- b) Adesivo acrílico: 3M[®] DP-8005 (Figura 7.24);
- c) Adesivo acrílico: Loctite[®] 3030 (Figura 7.25);
- d) Adesivo cianoacrilato para plásticos difíceis de colar da Ceys[®] (Figura 7.26).



Figura 7.23 – Adesivo Araldite[®] 420 A/B da Hunstman[®].



Figura 7.24 – Adesivo 3M[®] DP-8005.



Figura 7.25 – Adesivo Loctite[®] 3030.



Figura 7.26 – Adesivo cianoacrilato Ceys[®].

O primeiro desafio deste trabalho foi colar substratos poliméricos de baixa energia superficial com um adesivo epóxico de elevada resistência. O adesivo utilizado foi o Araldite® 420 A/B. Trata-se de um adesivo epóxico de dois componentes e de elevada resistência com cura à temperatura ambiente, sendo possível manusear o conjunto ao fim de 5 horas. Após 4 a 5 dias o adesivo obtém 90% da sua resistência máxima e a resistência total ao fim de 1 a 2 semanas. A mistura dos dois componentes é efectuada numa razão de 10 g de resina para 4 g de endurecedor. A cura pode ser acelerada por acção do calor. Após a mistura dos componentes o adesivo pode ser usado durante 60 a 70 minutos (*working life* ou *pot-life*). Este adesivo é utilizado na indústria aeronáutica e é particularmente indicado para metais, compósitos mas também pode ser usado para termoplásticos, madeira, borracha e vidro. A Tabela 7.5 apresenta algumas propriedades obtidas experimentalmente por Daniaud [188]. O Anexo 3 apresenta a ficha técnica deste adesivo.

Tabela 7.5 – Propriedades do adesivo Araldite® 420 A/B [188].

	Modulo de Young	Limite elástico	Rotura
	E [MPa]	σ_y [MPa]	σ_r [MPa]
Média	1850	17	29,90
Desvio padrão	103	2	1,4

Os adesivos acrílicos estruturais, relativamente recentes no mercado, apresentam vantagens inovadoras. Os utilizados neste trabalho foram o 3M® DP-8005 e o Loctite® 3030. São adesivos de dois componentes que permitem um desempenho de alta qualidade nas ligações dos plásticos de baixa energia superficial como o polietileno e o polipropileno, garantindo uma boa aparência e flexibilidade na montagem. As possibilidades de união com este produto são bastante promissoras, para além de permitir a montagem de PE e PP entre si, possibilita também a montagem com outros materiais, tais como plásticos, metais, madeira, entre outros. São facilmente aplicados e tem a capacidade de substituir parafusos, rebites, soldaduras plásticas e processos de duas etapas, sem o inconveniente de recorrer a primários e a tratamento das superfícies. Podem ser aplicados manualmente, através de uma pistola aplicadora (Figura 7.27), ou através de robôs. A Tabela 7.6 apresenta algumas propriedades destes adesivos. As respectivas fichas técnicas encontram-se no Anexo 4 e Anexo 5.



Figura 7.27 – Pistola aplicadora de adesivo com cartucho Duo Pack colocado.

Estes adesivos contêm microesferas de vidro para garantir a espessura da camada de adesivo (aproximadamente 0,2 mm). A Figura 7.28 e a Figura 7.29 mostram imagens com a mesma

ampliação de películas do adesivo da 3M[®] e do adesivo da Loctite[®], respectivamente, onde são visíveis as referidas microesferas. A partir destas figuras podemos constatar que a concentração de microesferas é muito maior no adesivo da 3M[®] do que no adesivo da Loctite[®].

Tabela 7.6 – Propriedades dos adesivos acrílicos (fornecidas pelo fabricante).

3M [®] DP-8005		Loctite [®] 3030
Tipo químico	Acrílico	
Componentes	Dois componentes	
Viscosidade	Média, Tixotrópico	
Razão da mistura, por volume, A:B	10:1	
Cura	Cura rápida à temperatura e humidade ambiente	
Tempo para cura total	≈ 8-24 horas.	
Tempo de utilização (<i>Work life</i>)	2,5-3 minutos	3 minutos
T_g onset [°C]	33	—
Resistência à tracção [MPa]	13	6,3
Módulo de Young [MPa]	590	43,4

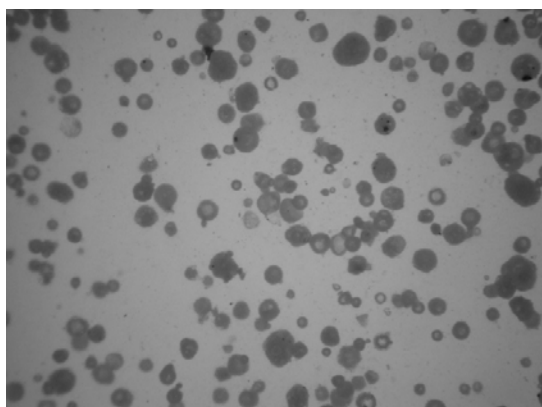


Figura 7.28 – Película de adesivo 3M[®] DP-8005.

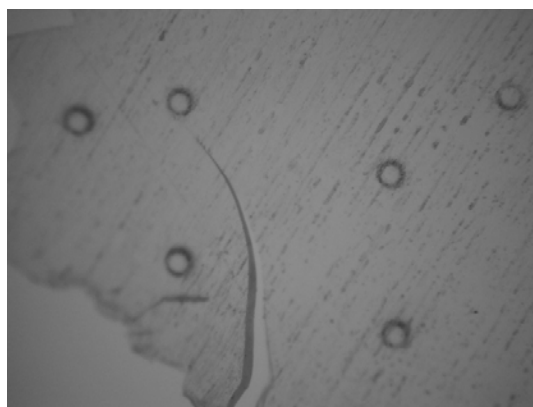


Figura 7.29 – Película de adesivo Loctite[®] 3030.

O adesivo cianoacrilato da Ceys[®] é particularmente indicado para colar polietileno, polipropileno e Teflon[®]. Trata-se de uma cola instantânea que, embora apresente boa resistência ao corte, não é um adesivo estrutural e apresenta baixa resistência ao arrancamento, fragilidade, custo elevado e, além disso, requer uma preparação da superfície por aplicação de um primário. É indicada para trabalhos rápidos e pequenas zonas a colar. O Anexo 6 apresenta as principais aplicações e forma de aplicação deste adesivo.

7.4 Revestimento

O Titânio é um elemento químico de símbolo Ti, número atómico 22 (22 protões e 22 electrões) com massa atómica 47,90 u. O Titânio é muito conhecido pela baixa densidade (40% da densidade do aço), excelente resistência à corrosão e grande resistência mecânica específica.

Na forma de metal e suas ligas, cerca de 60% do titânio é utilizado nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, sendo aplicado na fabricação de peças para motores e turbinas, fuselagem de aviões e foguetes. O titânio e suas ligas são amplamente aplicados como materiais de implantes ortopédicos e odontológicos devido a sua excelente biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e alta resistência ao desgaste e à corrosão [189]. Os factores que influenciam decisivamente a adequada funcionalidade de um biomaterial são o crescimento do tecido ósseo e a sua adesão à superfície do implante.

Revestimentos de titânio, depositados por *sputtering*, sobre polietileno são actualmente utilizados em próteses articulares. Estes materiais apresentam uma boa relação entre propriedades mecânicas e biocompatibilidade em seres vivos. Nesta aplicação o revestimento aumenta a integração osso-implante, impede a penetração das partículas microscópicas de polietileno entre o osso e a prótese, aumenta a qualidade da interface osso-prótese e dificulta a degradação prematura da superfície do polietileno, devido à aplicação da radiação gama usada no processo de esterilização e dos raios X de diagnóstico utilizados no controle clínico da prótese, aumentando o tempo de vida do implante [190, 191].

O titânio, por ter uma superfície com alta energia, absorve moléculas de O₂ as quais após cerca de 10 nanosegundos se dissociam e formam a primeira monocamada de oxigénio que se transforma em óxido de Ti em alguns milissegundos. Assim, dificilmente, haverá contacto com o titânio puro mas, com a camada de óxido de titânio. Logo, para a biocompatibilidade dos implantes de Ti com pureza comercial, as propriedades do óxido são mais importantes que as do metal. Estes óxidos promovem uma elevada resistência à corrosão e estão fortemente ligados ao metal base. Este tipo de superfície também terá influência numa ligação adesiva.

As principais razões que nos levaram a seleccionar o Ti como material de revestimento para melhorar a ligação de substratos de PE e PP, utilizando um adesivo epóxico, foram:

- baixa densidade;
- elevada resistência à corrosão;
- compatibilidade com o adesivo epóxico;
- a deposição de Ti sobre materiais poliméricos, embora para outros fins, como apresentado anteriormente, é actualmente uma realidade.

Capítulo 8

ANÁLISE NUMÉRICA

8.1 Introdução

Os métodos de análise que o Engenheiro tem disponíveis para o projecto de juntas coladas podem dividir-se em três grupos:

- métodos analíticos,
- métodos numéricos;
- métodos experimentais.

Cada método tem as suas vantagens e desvantagens, mas a solução de problemas com geometrias e condições de fronteira complexas só é possível com aproximações numéricas ou análises experimentais. O Método dos Elementos Finitos é sem dúvida o método numérico mais utilizado. As soluções analíticas são também importantes porque chamam a atenção para características importantes respeitantes a mecanismos de falha da junta colada, que de outra forma seriam indetectáveis. Uma dessas características é a existência de singularidades de tensão na interface entre o adesivo e o aderente. As soluções experimentais fornecem os meios para verificar os métodos numéricos e analíticos quanto à sua exactidão e convergência [192-197].

Os métodos analíticos tornam-se impraticáveis na resolução de problemas com geometrias ou condições de fronteira mais complexas. Contudo, existem modelos analíticos desenvolvidos para as geometrias mais simples, como é o caso das juntas de sobreposição simples solicitadas à tracção [124]. Um trabalho pioneiro deve-se a Volkersen [132], que admitiu que os substratos se deformam apenas em tracção e o adesivo em corte. Este cenário é mais aplicado às juntas de sobreposição dupla, uma vez que nas juntas de sobreposição simples existe o efeito de flexão. Estes modelos analíticos foram sofrendo melhorias através do contributo de diversos autores, entre os quais Goland e Reissner [198], Szépe [199], Hart-Smith [200, 201], Pirvics [202], Thamm [203], Allman [204], Ojalvo [205], Chan e Sun [206], Chen e Cheng [207], Wu et al. [208] e Tsai et al. [209]. Estas abordagens analíticas para a análise de juntas adesivas envolvem sempre, no entanto, a utilização de pressupostos para a simplificação dos modelos, nomeadamente em termos da geometria da junta, carregamento e condições fronteira, para obter a solução do problema. A utilização de métodos analíticos na análise de juntas adesivas, tem como vantagem a rapidez da análise, embora com muitas hipóteses simplificativas incorporadas [210]. Uma destas simplificações consiste em assumir adesivos com comportamento linear elástico, que não reflecte o comportamento real dos adesivos

usados nestas estruturas [204, 211-214]. Os modelos analíticos são capazes de calcular as tensões e deformações nas juntas, assumindo também aderentes elásticos, permitindo obter a distribuição de momento flector ao longo da junta. Na era dos computadores, foram rapidamente implementados códigos do Método de Elementos Finitos para simular estruturas ligadas por adesivos, fornecendo uma visão mais precisa sobre o seu comportamento. De facto, entre outras vantagens, este método permite considerar a plasticidade dos materiais em análise. Uma das primeiras análises pelo Método de Elementos Finitos em juntas adesivas remonta à década de 70, quando Wooley e Carver [215] realizaram uma análise de tensões em juntas adesivas de sobreposição simples. Entre as questões mais relevantes nestes trabalhos numéricos encontravam-se a influência dos parâmetros geométricos e materiais no comportamento das juntas [216-219]. Uma das mais importantes conclusões destes estudos pelo Método de Elementos Finitos encontravam-se relacionadas com a elevada sensibilidade da geometria das juntas para detalhes geométricos e condições de carregamento. Para a previsão da resistência das juntas adesivas, duas metodologias diferentes de análise foram desenvolvidas: métodos baseados na resistência dos materiais e métodos baseados na mecânica da fractura.

A abordagem pela resistência dos materiais é baseada na análise de tensões das estruturas [220-222]. Este método consiste em utilizar uma análise analítica ou o Método de Elementos Finitos para obter as distribuições de tensões ou deformações na estrutura. Usando critérios adequados de tensões ou deformações (por exemplo o critério da tensão de corte máxima ou o critério da deformação principal máxima), obtém-se uma previsão da resistência da junta. Estes métodos aplicam-se a ligações adesivas com ou sem um defeito inicial e sob uma carga arbitrária [210]. Os critérios de tensões têm no entanto uma grande limitação, quando aplicados à previsão de rotura em ligações adesivas. De facto, nestas ligações observam-se normalmente singularidades de tensões nas extremidades das zonas de sobreposição, devido às arestas vivas existentes nestas zonas. Uma singularidade de tensão pode ser definida como um ponto onde, de acordo com uma análise elástica linear, se obtém um valor infinito de tensões. Este problema pode ser detectado numa análise pelo Método de Elementos Finitos, quando as tensões no ponto de singularidade aumentam com o refinamento da malha e não se consegue alcançar convergência de resultados. Como conclusão, os métodos baseados nas tensões apresentam resultados dependentes da malha utilizada durante a análise numérica, devido a este fenómeno de singularidades de tensões [210]. Para ultrapassar este problema, podem não ser consideradas as tensões na região crítica da estrutura (região de singularidades de tensões) para avaliar a ocorrência de falha, mas a uma dada distância, ou mesmo considerando a tensão média ao longo de um dado comprimento [223]. No primeiro caso, denominado de Critério da Tensão Pontual, as tensões utilizadas nos critérios de resistência são medidas a uma distância característica da singularidade, enquanto que no segundo caso, denominado de Critério da Tensão Média, é efectuada uma média das tensões ao longo de um comprimento pré-estabelecido. É considerado que a rotura da ligação ocorre quando os valores de tensão obtidos atingirem o valor limite do material em causa. Estes critérios podem ser vistos como semi-empíricos, uma vez que o valor de distância característica é determinado

pelos dados experimentais. Towse et al. [224] utilizaram o critério da deformação crítica, recorrendo aos valores de deformação a uma distância determinada dos pontos de singularidade, para prever a rotura de juntas de sobreposição dupla. Neste caso, considerou-se que a rotura ocorre quando a deformação na região vizinha da singularidade atinge o respectivo valor limite. Embora os resultados numéricos obtidos tenham apresentado uma boa concordância com os experimentais, importa realçar que a distância característica foi determinada experimentalmente para a junta em causa, o que limita a sua utilização noutros tipos de juntas. John et al. [225] estudaram uma junta de sobreposição dupla com aderentes de compósito unidireccional, tendo alegado que a rotura em ligações adesivas ocorre quando a tensão de corte a uma distância normalizada do ponto de singularidade atinge o seu valor crítico. No entanto, este resultado implica que a distância crítica varia em função do comprimento de sobreposição, o que não é fisicamente aceitável. Zhao [226] utilizou o critério da tensão média aplicado à previsão da rotura de juntas adesivas. Para avaliar a rotura das juntas, utilizou-se a média da tensão principal máxima ao longo de uma distância igual à espessura do adesivo. No entanto, Charalambides et al. [227] demonstraram que, para juntas de sobreposição dupla, o ponto de tensão máxima ocorre fora da região característica. Em resumo, pode ser afirmado que os Critérios da Tensão Média e da Tensão Pontual podem fornecer resultados precisos, mas também dependem consideravelmente da determinação prévia da distância característica, que é normalmente realizada através de testes experimentais. No entanto, os resultados podem não ser facilmente aplicados a tipos diferentes de juntas, ou juntas que não usam os mesmos materiais. De facto, a falta de um significado físico desta distância característica torna impossível a criação de ferramentas de previsão que não sejam dependentes do tipo de carga, materiais envolvidos e geometria da junta.

A abordagem pela mecânica de fractura, usando a Mecânica da Fractura Linear-Elástica, tornou-se um instrumento importante para prever a resistência das ligações adesivas, caso não se observe plasticidade nos aderentes [140, 228-231]. Porém, para muitas combinações de adesivo/aderente, observa-se que a plasticidade dos aderentes ocorre antes da rotura pela camada de adesivo [194, 232], tornando a Mecânica da Fractura Linear-Elástica inadequada para prever a rotura destas ligações adesivas. Usando esta abordagem, ao contrário do que acontece utilizando os métodos da resistência dos materiais, é considerado um defeito inerente na estrutura, supostamente induzido durante o processo de fabrico ou durante o seu funcionamento. Neste caso, o objectivo passa por saber se este defeito pode levar a uma rotura catastrófica ou se, durante a vida previsível da estrutura, pode propagar estavelmente, mantendo a sua dimensão inferior ao tamanho crítico. Todavia, uma vez que em muitas situações as ligações adesivas rompem pelo crescimento progressivo de uma fenda, com a força máxima excedendo a força de início de dano [162, 233-237], o critério de rotura nestas situações deve passar pela aplicação dos conceitos da mecânica da fractura. Diversos autores aplicaram os conceitos da mecânica da fractura à previsão da resistência de juntas adesivas. A maioria dos trabalhos baseia-se nos conceitos da taxa de libertação de energia de deformação. Geralmente assume-se que a propagação de dano ocorre quando a energia de deformação na

frente da fenda iguala a taxa crítica de libertação de energia de deformação, que é uma propriedade de material. Kinloch [5] refere que o critério energético é vantajoso relativamente à utilização de factores de intensidade de tensão. Em primeiro lugar, a taxa de libertação de energia de deformação tem um significado físico importante, relacionado com a absorção de energia. Em segundo lugar, os factores de intensidade de tensão não são facilmente determináveis, nomeadamente quando a fenda cresce na ou próximo de uma interface entre dois materiais. Ripling et al. [238] propôs igualmente a utilização de taxas de libertação de energia de deformação em vez de factores de intensidade de tensão, reconhecendo a não-homogeneidade das ligações adesivas. No entanto, deve ser referido que a aplicação de critérios energético não evita algumas dificuldades relacionadas com a propagação típica das fendas em modo misto. De facto, é sabido que em materiais homogêneos e isotrópicos, as fendas tendem a propagar em modo I, perpendicularmente à direcção da tensão principal máxima, independentemente da fenda original. No entanto, numa ligação adesiva, a direcção do crescimento da fenda é limitada pelos aderentes, o que conduz, na maior parte dos casos, a uma propagação da fenda em modo misto (I+II). Nestas circunstâncias, é fundamental usar critérios energéticos adequados.

As limitações das abordagens anteriores podem ser superadas usando modelos de dano coesivos, que combinam elementos das metodologias da resistência dos materiais e da mecânica da fractura para prever o comportamento das estruturas [162, 167, 239-246]. A utilização de modelos de dano coesivos em problemas de fractura tornou-se frequente nos últimos anos. Uma das vantagens principais destes modelos está relacionada com sua capacidade para simular a iniciação e o crescimento não-auto-semelhante do dano. Não é necessária a existência de uma fenda inicial, e a propagação do dano ocorre sem a intervenção do utilizador. Estes modelos não dependem de uma fenda inicial predefinida, ao contrário das abordagens convencionais pela mecânica de fractura. Normalmente, usam-se critérios baseados em tensões e na mecânica da fractura para simular o início e crescimento do dano, respectivamente. Normalmente, os modelos de dano coesivos são baseados em elementos de mola [247, 248] ou elementos finitos de interface [249-251], ligando elementos sólidos bidimensionais ou tridimensionais. Estes elementos são colocados nos planos mais propícios à iniciação e propagação do dano que, em muitas estruturas, podem ser difíceis de identificar. No entanto, uma característica importante das ligações adesivas é que a propagação do dano é restrita a planos bem definidos, correspondentes a regiões perto ou nas interfaces entre o adesivo e os aderentes, ou mesmo no interior do adesivo, minorando assim esta limitação dos modelos de dano coesivos. Estes modelos baseiam-se geralmente numa relação de amaciamento entre as tensões e os deslocamentos relativos entre as faces da fenda, simulando-se assim uma degradação gradual das propriedades materiais. A forma destas leis de amaciamento também pode ser adaptada ao comportamento do material ou interface que estão a simular. Este princípio também pode ser aplicado à plasticidade da camada de adesivo, que pode ser simulada com leis trapezoidais [193, 252]. As áreas debaixo de cada lei coesiva em cada modo são igualadas à taxa crítica de libertação de energia de deformação do adesivo ou interface no respectivo modo (I ou II). Em modo puro, a propagação de dano num

determinado ponto de integração ocorre quando as tensões forem libertadas na respectiva lei de tracção-separação. Em modo misto, os critérios energéticos são muitas vezes usados para combinar os modos puros I e II (análises bidimensionais) ou I, II e III (análises tridimensionais), simulando assim o comportamento típico de modo misto inerente a estas juntas. Com esta metodologia, é possível obter a curva $P-\delta$ até à rotura e o modo de rotura respectivo.

Neste trabalho utilizou-se o Método dos Elementos Finitos, incorporando modelos de dano coesivos implementados em elementos finitos de interface, para estudar o comportamento de JSS com substratos de PE e JSS mistas (PE-PP, PE-CFRP, PE-GFRP e PE-AL). Foram usados dois modelos de dano progressivo em modo misto: o modelo de dano triangular [162, 249] e o modelo de dano trapezoidal [176, 252, 253]. A formulação destes modelos é apresentada neste capítulo de uma forma sucinta. Neste trabalho a análise numérica foi realizada recorrendo ao programa ABAQUS[®] versão 6.5-1. Com este trabalho pretende-se analisar a resposta dos dois modelos de dano na simulação do comportamento mecânico de juntas de sobreposição simples com adesivos relativamente dúcteis.

8.2 Modelos de dano

8.2.1 Modelo de dano triangular

Para avaliar a resistência das juntas foi utilizado inicialmente um modelo de dano apresentado em [162, 249], que será brevemente descrito neste texto. Trata-se de um modelo coesivo baseado em elementos finitos de interface de seis nós e espessura nula, compatíveis com os elementos sólidos bidimensionais de oito nós do ABAQUS[®]. O modelo de dano apresenta duas versões distintas: modo puro e modo misto (Figura 8.1).

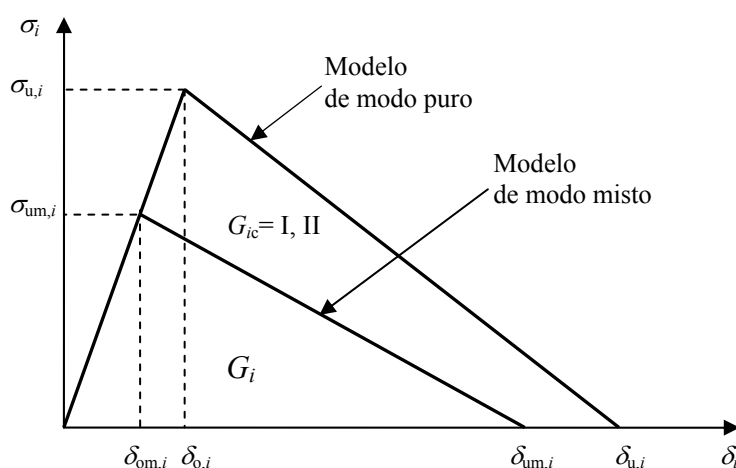


Figura 8.1 – Modelo coesivo de dano triangular [162, 249].

Considerando o modelo de modo puro (I ou II), a equação constitutiva pode ser definida de duas formas distintas. Antes da ocorrência de dano tem-se

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}\boldsymbol{\delta} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

onde \mathbf{D} representa a matriz diagonal que contém os parâmetros de penalidade. Após se atingir a tensão limite do material ($\sigma_{u,i}$) ocorre um processo de amaciamento de tensões em função dos deslocamentos relativos que se traduz por

$$\boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{I} - \mathbf{E})\mathbf{D}\boldsymbol{\delta} \quad (\text{Eq. 8.2})$$

onde \mathbf{I} representa a matriz identidade e \mathbf{E} uma matriz diagonal contendo os parâmetros de dano

$$e_i = \frac{\delta_{u,i}(\delta_i - \delta_{o,i})}{\delta_i(\delta_{u,i} - \delta_{o,i})} \quad (\text{Eq. 8.3})$$

sendo $\delta_{o,i}$ o deslocamento correspondente ao início do dano. Em carregamento de modo puro, a resistência ao longo das outras direcções é abruptamente anulada. O deslocamento relativo máximo $\delta_{u,i}$ para o qual a rotura completa ocorre, é obtido igualando a área circunscrita à curva de amaciamento à respectiva taxa crítica de libertação de energia de fractura

$$G_{ic} = \frac{1}{2} \sigma_{u,i} \delta_{u,i} . \quad (\text{Eq. 8.4})$$

Em juntas adesivas é mais provável a rotura acontecer sob carregamento em modo misto ($i = \text{I, II}$). Neste caso, o início do dano pode ser calculado recorrendo a um critério quadrático de tensões

$$\begin{cases} \left(\frac{\sigma_I}{\sigma_{u,I}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{II}}{\sigma_{u,II}} \right)^2 = 1 & \text{se } \sigma_I > 0 \\ \sigma_{II} = \sigma_{u,II} & \text{se } \sigma_I \leq 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 8.5})$$

onde é assumido que tensões normais compressivas não induzem dano e $\sigma_{u,I}$ e $\sigma_{u,II}$ representam as tensões limite em modo I e II, respectivamente. Definindo um deslocamento equivalente em modo misto

$$\delta_e = \sqrt{\delta_I^2 + \delta_{II}^2} \quad (\text{Eq. 8.6})$$

e um rácio de modo misto

$$\beta = \frac{\delta_{II}}{\delta_I} \quad (\text{Eq. 8.7})$$

e considerando as equações (8.1) e (8.5) tem-se que

$$\left(\frac{\delta_{om,I}}{\delta_{o,I}} \right)^2 + \left(\frac{\delta_{om,II}}{\delta_{o,II}} \right)^2 = 1 \quad (\text{Eq. 8.8})$$

onde $\delta_{om,i}$ são os deslocamentos relativos no início do dano, correspondendo às tensões críticas na interface $\sigma_{um,i}$ (Figura 8.1). Combinando as equações (8.6), (8.7) e (8.8) os valores de $\delta_{om,i}$ são facilmente obtidos

$$\delta_{om,I} = \frac{\delta_{o,I} \delta_{o,II}}{\sqrt{\delta_{o,II}^2 + \beta^2 \delta_{o,I}^2}} \quad ; \quad \delta_{om,II} = \frac{\beta \delta_{o,I} \delta_{o,II}}{\sqrt{\delta_{o,II}^2 + \beta^2 \delta_{o,I}^2}} . \quad (\text{Eq. 8.9})$$

A propagação do dano em modo misto é simulada considerando o critério energético linear

$$\frac{G_I}{G_{Ic}} + \frac{G_{II}}{G_{IIc}} = 1 . \quad (\text{Eq. 8.10})$$

A energia libertada em cada modo após colapso completo pode ser obtida pela área do menor triângulo da Figura 8.1

$$G_i = \frac{1}{2} \sigma_{um,i} \delta_{um,i} \quad (\text{Eq. 8.11})$$

sendo $\delta_{um,i}$ ($i= I, II$) o deslocamento relativo em cada direcção para o qual o colapso tem lugar. Combinando as equações (8.1), (8.4), (8.6), (8.7) e (8.10) obtém-se

$$\delta_{um,I} = \frac{\sqrt{1 + \beta^2}}{\delta_{o,e} \left((\delta_{o,I} \delta_{u,I})^{-1} + \beta^2 (\delta_{o,II} \delta_{u,II})^{-1} \right)} \quad (\text{Eq. 8.12})$$

e, consequentemente, $\delta_{um,II}$ considerando a equação (8.7). Os valores de $\delta_{um,i}$ e $\delta_{om,i}$ são introduzidos na equação (8.3), em vez de $\delta_{o,i}$ e $\delta_{u,i}$, estabelecendo assim o parâmetro de dano para cada modo.

8.2.2 Modelo de dano trapezoidal

Com o objectivo de simular o comportamento mecânico de camadas finas de adesivo dúcteis é também utilizado um modelo de dano coesivo trapezoidal em modo misto (I+II) previamente desenvolvido [167, 176, 193, 253-255] e implementado em elementos finitos de interface. Pretende-se comparar o comportamento dos dois modelos na simulação de juntas de sobreposição simples constituídas por substratos e adesivos dúcteis. O objectivo do modelo trapezoidal é substituir os tradicionais elementos sólidos utilizados para modelar a camada fina de adesivo. Para modelar o comportamento de adesivos dúcteis, como é o caso do adesivo 3M[®] DP-8005, foi utilizada uma lei de amaciamento trapezoidal entre as tensões locais (σ) e os deslocamentos relativos (δ_r) de pontos homólogos dos elementos finitos de interface com espessura nula (Figura 8.2). Estas leis simulam adequadamente o comportamento de camadas finas de adesivos dúcteis em modo I [254, 256] e modo II [257, 258].

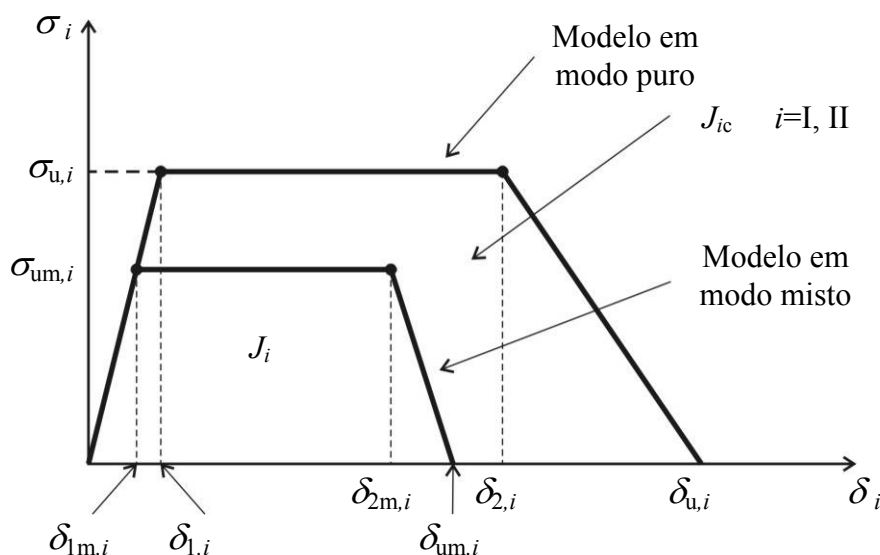


Figura 8.2 – Modelo coesivo de dano trapezoidal [193].

A relação constitutiva antes da iniciação do dano é

$$\sigma = \mathbf{D}\delta_r \quad (\text{Eq. 8.13})$$

onde \mathbf{D} representa uma matriz diagonal contendo os parâmetros de rigidez d_i ($i= I, II$) que serão definidos posteriormente. Considerando o modelo em modo puro, depois de $\delta_{1,i}$ (o primeiro ponto de inflexão, que leva ao patamar da lei trapezoidal) o adesivo amacia progressivamente, isto é, sofre dano. Este fenómeno é simulado pela energia libertada numa zona coesiva na ponta da fenda. Esta zona, conhecida como Zona do Processo de Fractura, é onde o material sofre dano de diversas formas, como iniciação de fendas microscópicas e

plasticidade acentuada. Numericamente, este comportamento é implementado por um parâmetro de dano que varia desde zero (material não danificado) até à unidade (perda completa de rigidez) à medida que o material deteriora. A relação de amaciamento pode ser escrita da seguinte forma

$$\boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{I} - \mathbf{E}) \mathbf{D} \boldsymbol{\delta}_r \quad (\text{Eq. 8.14})$$

onde \mathbf{I} é a matriz identidade e \mathbf{E} uma matriz diagonal contendo, na posição correspondente ao modo i ($i = \text{I, II}$), o parâmetro de dano. No patamar da lei trapezoidal o parâmetro de dano pode ser definido como

$$e_i = 1 - \frac{\delta_{1,i}}{\delta_i} \quad (\text{Eq. 8.15})$$

e, na zona de amaciamento de tensões

$$e_i = 1 - \frac{\delta_{1,i} (\delta_{u,i} - \delta_i)}{\delta_i (\delta_{u,i} - \delta_{2,i})} \quad (\text{Eq. 8.16})$$

onde δ_i representa o deslocamento relativo actual e $\delta_{2,i}$ o segundo ponto de inflexão da lei trapezoidal, ambos em cada modo ($i = \text{I, II}$). O deslocamento relativo máximo, $\delta_{u,i}$, correspondente à rotura, é obtido igualando a área debaixo da lei coesiva a J_{ic} , que representa a respectiva energia de fractura

$$J_{ic} = \frac{\sigma_{u,i}}{2} (\delta_{2,i} - \delta_{1,i} + \delta_{u,i}) \quad (\text{Eq. 8.17})$$

$\sigma_{u,i}$ corresponde à tensão limite em cada modo ($i = \text{I, II}$). Geralmente, as juntas coladas estão sujeitas a solicitações em modo misto. Como tal, a formulação dos elementos finitos de interface deve incluir um modelo de dano em modo misto, que é uma extensão do modelo descrito de modo puro (Figura 8.2). A iniciação do dano é calculada por um critério quadrático de tensões

$$\left(\frac{\sigma_{\text{I}}}{\sigma_{u,\text{I}}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{II}}}{\sigma_{u,\text{II}}} \right)^2 = 1 \quad \text{if } \sigma_{\text{I}} > 0 \quad (\text{Eq. 8.18})$$

$$\sigma_{\text{II}} = \sigma_{u,\text{II}} \quad \text{if } \sigma_{\text{I}} \leq 0$$

onde σ_i , ($i = \text{I, II}$) representam as tensões em cada modo. É assumido que as tensões normais compressivas não causam dano. Considerando a equação (8.13), a primeira equação (8.18) pode ser escrita em função dos deslocamentos relativos

$$\left(\frac{\delta_{1m,I}}{\delta_{1,I}} \right)^2 + \left(\frac{\delta_{1m,II}}{\delta_{1,II}} \right)^2 = 1 \quad (\text{Eq. 8.19})$$

onde $\delta_{1m,i}$ ($i= I, II$) são os deslocamentos relativos em cada modo que correspondem à iniciação do dano. Definindo um deslocamento equivalente em modo misto

$$\delta_m = \sqrt{\delta_I^2 + \delta_{II}^2} \quad (\text{Eq. 8.20})$$

e um rácio de modo misto ($i= I, II$)

$$\beta_i = \frac{\delta_i}{\delta_I} \quad (\text{Eq. 8.21})$$

o deslocamento relativo em modo misto correspondente à iniciação do processo de amaciamento (δ_{1m}) pode ser obtido combinando as equações (8.19-8.21)

$$\delta_{1m} = \delta_{1,I} \delta_{1,II} \sqrt{\frac{1 + \beta_{II}^2}{\delta_{1,II}^2 + \beta_{II}^2 \delta_{1,I}^2}} \quad (\text{Eq. 8.22})$$

O correspondente deslocamento relativo em cada modo ($\delta_{1m,i}$) pode ser obtido pelas equações (8.20-8.22)

$$\delta_{1m,i} = \frac{\beta_i \delta_{1,I} \delta_{1,II}}{\sqrt{\delta_{1,II}^2 + \beta_{II}^2 \delta_{1,I}^2}} \quad (\text{Eq. 8.23})$$

O início do amaciamento das tensões ($\delta_{2,i}$) é previsto usando um critério quadrático de deslocamentos relativos similar a (8.19)

$$\left(\frac{\delta_{2m,I}}{\delta_{2,I}} \right)^2 + \left(\frac{\delta_{2m,II}}{\delta_{2,II}} \right)^2 = 1 \quad (\text{Eq. 8.24})$$

onde $\delta_{2m,i}$ ($i= I, II$) são os deslocamentos relativos em cada modo correspondendo ao início do amaciamento das tensões. Usando um procedimento similar ao seguido para a determinação de δ_{1m} , o deslocamento relativo em modo misto correspondente ao início do amaciamento de tensões (δ_{2m}) pode ser obtido

$$\delta_{2m} = \delta_{2,I} \delta_{2,II} \sqrt{\frac{1 + \beta_{II}^2}{\delta_{2,II}^2 + \beta_{II}^2 \delta_{2,I}^2}} \quad (\text{Eq. 8.25})$$

O deslocamento relativo correspondente a cada modo pode então ser obtido pela seguinte equação

$$\delta_{2m,i} = \frac{\beta_i \delta_{2,I} \delta_{2,II}}{\sqrt{\delta_{2,II}^2 + \beta_{II}^2 \delta_{2,I}^2}} \quad (\text{Eq. 8.26})$$

A propagação do dano é simulada pelo critério de energia de fractura linear

$$\frac{J_I}{J_{Ic}} + \frac{J_{II}}{J_{IIc}} = 1 \quad (\text{Eq. 8.27})$$

Quando a equação (8.27) é satisfeita num dado ponto de integração de um elemento de interface ocorre propagação do dano e as tensões nesse ponto são anuladas, com a excepção das tensões normais compressivas. A energia libertada em cada modo na rotura (J_i , $i= I, II$) pode ser obtida pela área do trapézio mais pequeno da Figura 8.2

$$J_i = \frac{\sigma_{um,i}}{2} (\delta_{2m,i} - \delta_{1m,i} + \delta_{um,i}) \quad (\text{Eq. 8.28})$$

Combinando as equações (8.17), (8.28) e (8.27) o deslocamento relativo de rotura em modo misto (δ_{um}) pode ser escrito da seguinte forma

$$\delta_{um} = \frac{2J_{Ic}J_{IIc}(1 + \beta_{II}^2) - \delta_{1m}(\delta_{2m} - \delta_{1m})(e_I J_{IIc} + \beta_{II}^2 e_{II} J_{Ic})}{\delta_{1m}(e_I J_{IIc} + \beta_{II}^2 e_{II} J_{Ic})} \quad (\text{Eq. 8.29})$$

O correspondente deslocamento relativo em cada modo ($\delta_{um,i}$) pode ser obtido a partir das equações (8.20), (8.21) e (8.29)

$$\delta_{um,i} = \beta_i \frac{2J_{Ic}J_{IIc}(1 + \beta_{II}^2) - \delta_{1m}(\delta_{2m} - \delta_{1m})(e_I J_{IIc} + \beta_{II}^2 e_{II} J_{Ic})}{\delta_{1m}\sqrt{1 + \beta_{II}^2}(e_I J_{IIc} + \beta_{II}^2 e_{II} J_{Ic})} \quad (\text{Eq. 8.30})$$

As quantidades equivalentes δ_{1m} , δ_{2m} e δ_{um} são então usadas na equação (8.16) para definir o parâmetro de dano.

8.3 Simulação de juntas de sobreposição simples (JSS's) e juntas *block shear*

8.3.1 Introdução

É apresentado um estudo numérico com o objectivo de prever a resistência da junta, utilizando juntas de sobreposição simples (ASTM 3163) e juntas *block shear* (ASTM 4501). Na verdade em ambos os casos temos sobreposição simples dos aderentes e o adesivo sujeito a esforços de corte. Contudo, no primeiro caso os aderentes da junta são sujeitos a esforços de tracção e o adesivo, além dos esforços de corte, está também sujeito a esforços de arrancamento, provocados pela flexão que a junta sofre durante o carregamento. Estes esforços de arrancamento são particularmente significativos no caso de juntas cujos aderentes apresentam baixo módulo, como é o caso dos polímeros usados neste trabalho. Com este tipo de aderentes, o esforço de tracção pode provocar uma rotura pelo próprio aderente e não pelo adesivo. Segundo a configuração *block shear* os aderentes são sujeitos a esforços de compressão diminuindo fortemente a probabilidade de ocorrer uma rotura pelo aderente, ao mesmo tempo que os esforços de arrancamento são praticamente anulados [183]. Para a configuração da junta de sobreposição simples (JSS) realizámos simulações numéricas considerando diferentes tipos de materiais para os aderentes. Para o caso da configuração *block shear*, a simulação numérica foi realizada considerando apenas aderentes de polietileno.

Nos sub-capítulos seguintes iremos apresentar as condições da simulação numérica e as distribuições de tensões obtidas para cada caso, começando pela junta de sobreposição simples. A notação utilizada ao longo deste capítulo é a seguinte:

P – carga a aplicar [N]

L – comprimento da junta entre amarras [mm]

δ – deslocamento [mm]

B – largura do aderente [mm]

l_s – comprimento de sobreposição [mm]

e_A – espessura do adesivo [mm]

e_s – espessura dos substratos/aderentes a ligar [mm]

8.3.2 Condições da simulação numérica da JSS

A geometria das juntas de sobreposição simples, bem como as suas dimensões características, são apresentadas na Figura 8.3. Todas as JSS's apresentaram um comprimento total (L) de 138,5 mm, um comprimento de sobreposição (l_s) de 12,5 mm e uma espessura de adesivo (e_A) de 0,2 mm. Contudo, a largura e a espessura dos aderentes variou conforme mostra Tabela 8.1. Nesta tabela constam também as diversas combinações de materiais usados, ou seja:

- Polietileno (PE) – Polietileno (PE)
- Polietileno (PE) – Polipropileno (PP)
- Polipropileno (PP) – Polipropileno (PP)
- Polietileno (PE) – Epóxido reforçado com fibras de carbono (CFRP: *carbon fibre reinforced plastic*)
- Epóxido reforçado com fibras de carbono (CFRP) – Epóxido reforçado com fibras de carbono (CFRP)
- Polietileno (PE) – Poliéster reforçado com fibras de vidro (GFRP: *glass fibre reinforced plastic*)
- Poliéster reforçado com fibras de vidro (GFRP) – Poliéster reforçado com fibras de vidro (GFRP).
- Polietileno (PE) – Alumínio (AL)
- Alumínio (AL) – Alumínio (AL)

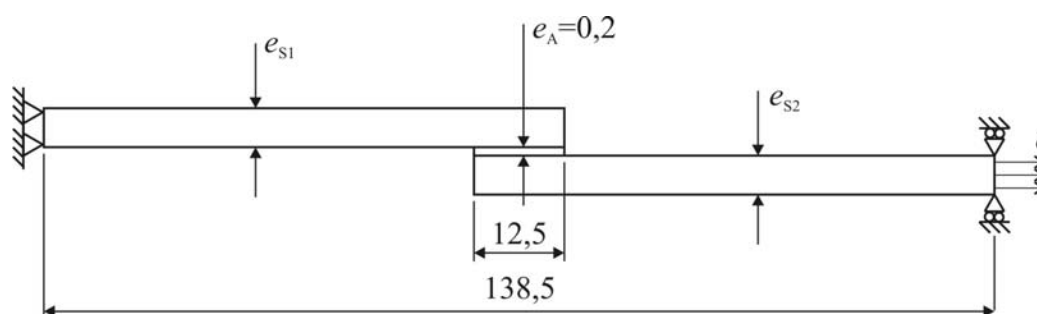


Figura 8.3 – Geometria, dimensões e condições fronteira da JSS (dimensões em mm).

Tabela 8.1 – Dimensões dos substratos utilizados nas juntas JSS's para cada combinação de substratos (dimensões em mm).

Sub. 1-Sub. 2	Substrato 1		Substrato 2	
	Espessura (e_{s1})	Largura (B)	Espessura (e_{s2})	Largura (B)
PE-PE	6	25	6	25
PE-PP	6	25	6	25
PP-PP	6	25	6	25
PE-CFRP12	6	15	1,2	15
PE-CFRP24	6	15	2,4	15
PE-GFRP	6	15	5	15
CFRP-CFRP12	1,2	15	1,2	15
CFRP-CFRP24	2,4	15	2,4	15
GFRP-GFRP	5	15	5	15
PE-AL	6	25	3	25
AL-AL	3	25	3	25

As condições fronteira utilizadas nos modelos numéricos, tal como pode ser observado na Figura 8.3, consistiram no encastramento de uma das extremidades da junta e aplicação de um deslocamento tractivo na outra extremidade. Nesta última extremidade o deslocamento vertical é restringido.

A Figura 8.4 representa a configuração inicial da junta de sobreposição simples para o modelo numérico que utiliza a lei coesiva triangular. A Figura 8.5 mostra um detalhe da malha de elementos finitos utilizada no modelo triangular enquanto que a Figura 8.6 mostra mais em detalhe a respectiva malha na zona do adesivo e a localização dos elementos de interface. Estes elementos de interface de espessura nula compatíveis com a malha do substrato e do adesivo foram colocados em três zonas: nas interfaces entre o adesivo e os substratos (Int₁ e Int₃) e a meio da espessura do adesivo (Int₂, Figura 8.6). Assim, é possível variar as propriedades mecânicas e de fractura nas interfaces e no adesivo. Foram utilizados elementos sólidos bidimensionais de estado plano de tensão de oito nós (CPS8) disponíveis na biblioteca do ABAQUS[®]. Foram utilizados 18 elementos ao longo da espessura de cada substrato, com maior refinamento junto da zona do adesivo, e 4 elementos segundo a espessura do adesivo. O comprimento de sobreposição foi modelado com 40 elementos sólidos. Foi utilizado maior refinamento nas extremidades da zona de sobreposição devido às conhecidas singularidades nessas regiões [28, 128, 167, 259].

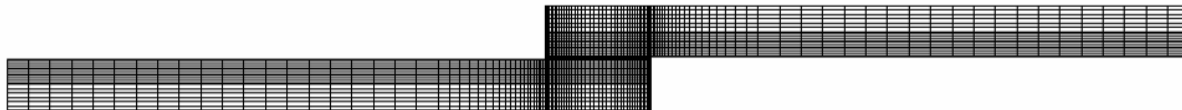


Figura 8.4 – Malha de elementos finitos para a JSS (modelo triangular).

Como já foi referido, os modelos numéricos com elementos de interface triangulares usam elementos sólidos para modelar o comportamento do adesivo. Neste caso a rigidez dos elementos de interface é obtida por uma função de penalidade, sendo estes elementos usados apenas para obter as distribuições das tensões nas interfaces substrato/adesivo e a meio do adesivo, bem como para estimar a resistência das juntas pela análise da progressão do dano até à rotura. Nos modelos que incluem a lei coesiva trapezoidal o comportamento do adesivo até à rotura é incluído na lei coesiva, não se usando desta forma os elementos sólidos tradicionalmente usados para este fim [176, 252, 253].

A Figura 8.7 mostra a malha de elementos finitos na zona de sobreposição para os modelos que usam a lei trapezoidal. A Figura 8.8 apresenta com maior detalhe a camada de elementos finitos de interface utilizada no modelo de dano trapezoidal, que modela a camada de adesivo.

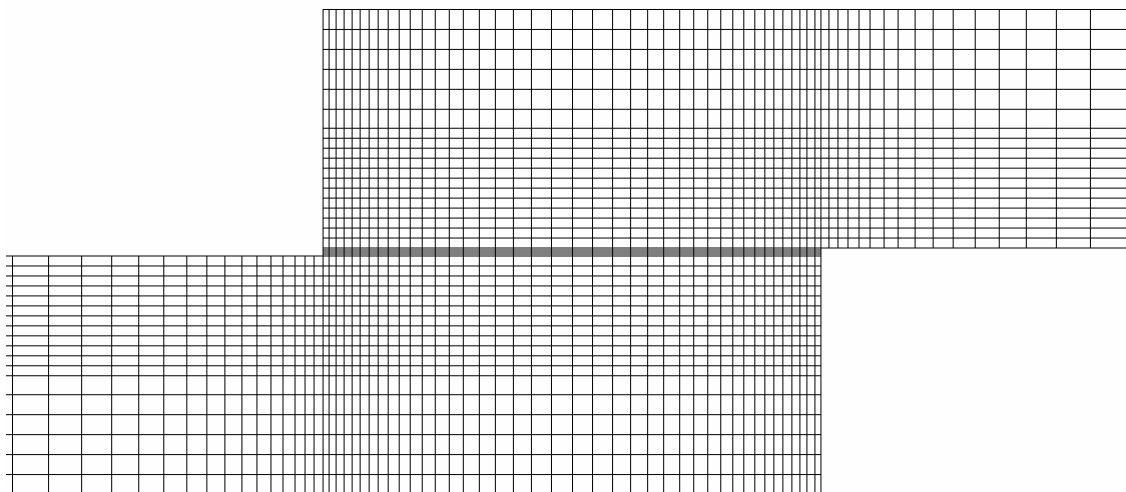


Figura 8.5 – Detalhe da malha utilizada para a junta JSS (modelo triangular).

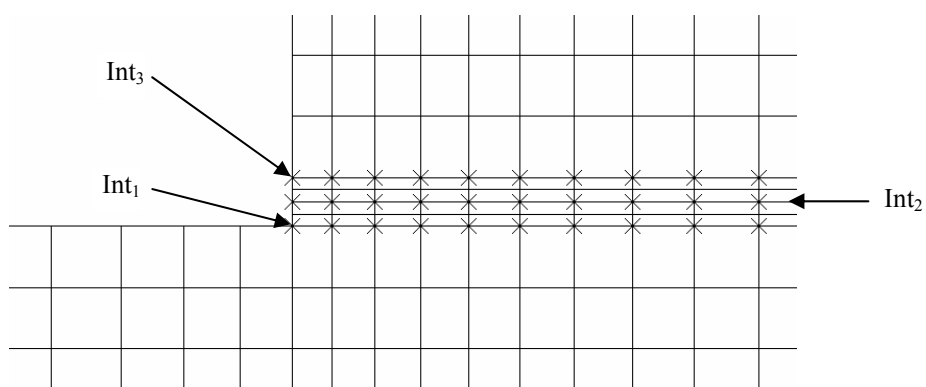


Figura 8.6 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo triangular).

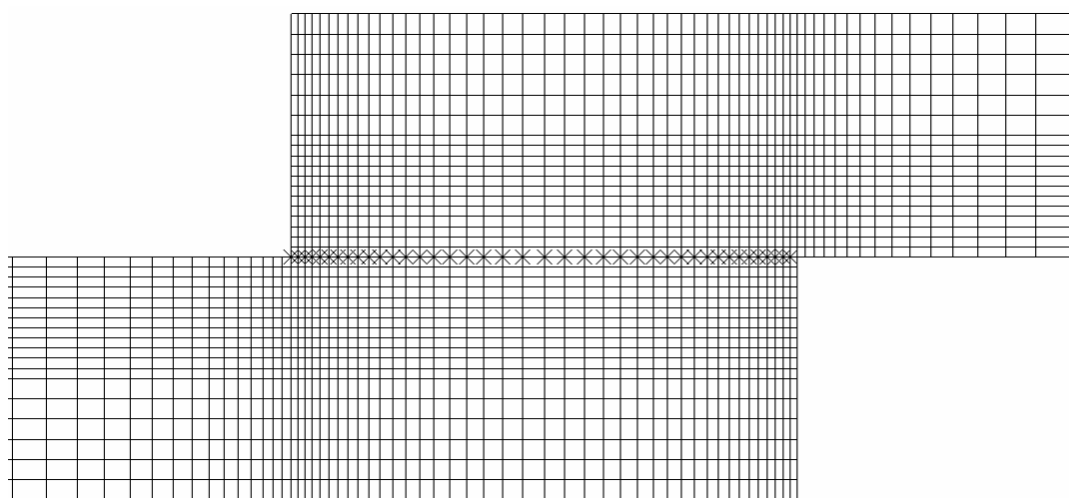


Figura 8.7 – Detalhe da malha utilizada (modelo trapezoidal).

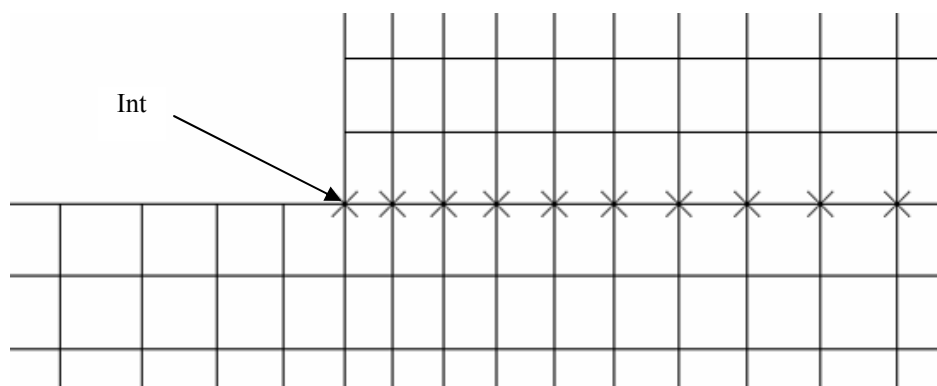


Figura 8.8 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo trapezoidal).

8.3.3 Condições da simulação numérica da junta *block shear*

Para as juntas *block shear* foram utilizados apenas substratos quadrados de polietileno com $B = 25$ mm e $e_s = 6$ mm de espessura. A espessura do adesivo (e_A) considerada foi de 0,2 mm. A Figura 8.9 apresenta a geometria desta junta bem como as condições fronteira utilizadas na simulação numérica.

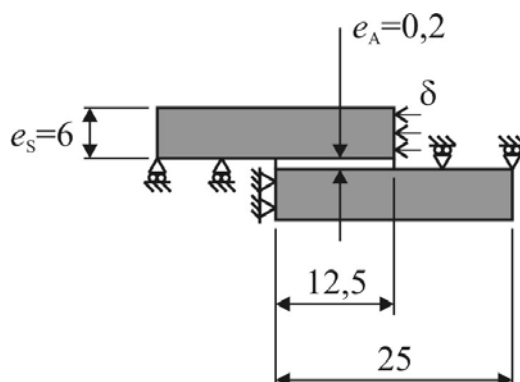


Figura 8.9 – Geometria, dimensões e condições fronteira da junta *block shear* (dimensões em mm).

As figuras seguintes mostram as malhas utilizadas nos modelos numéricos das juntas *block shear* que utilizam as leis coesivas triangular (Figura 8.10 e Figura 8.11) e trapezoidal (Figura 8.12 e Figura 8.13). Os elementos de interface de espessura nula para o modelo triangular, que são compatíveis com a malha do substrato e do adesivo, foram colocados em três zonas (Figura 8.11): nas interfaces entre o adesivo e os substratos (Int_1 e Int_3) e a meio da espessura do adesivo (Int_2). Para o modelo trapezoidal, utilizou-se apenas uma linha de elementos de interface para simular a camada de adesivo. A malha foi construída com elementos sólidos bidimensionais de estado plano de tensão de oito nós (CPS8) disponíveis na biblioteca do ABAQUS®. A malha é idêntica à da junta JSS, já descrita. Como tal, ao longo da espessura de cada substrato consideraram-se 18 elementos, com maior refinamento junto da zona do adesivo, e 4 elementos segundo a espessura do adesivo (para o modelo triangular). O comprimento de sobreposição foi modelado com 40 elementos sólidos.

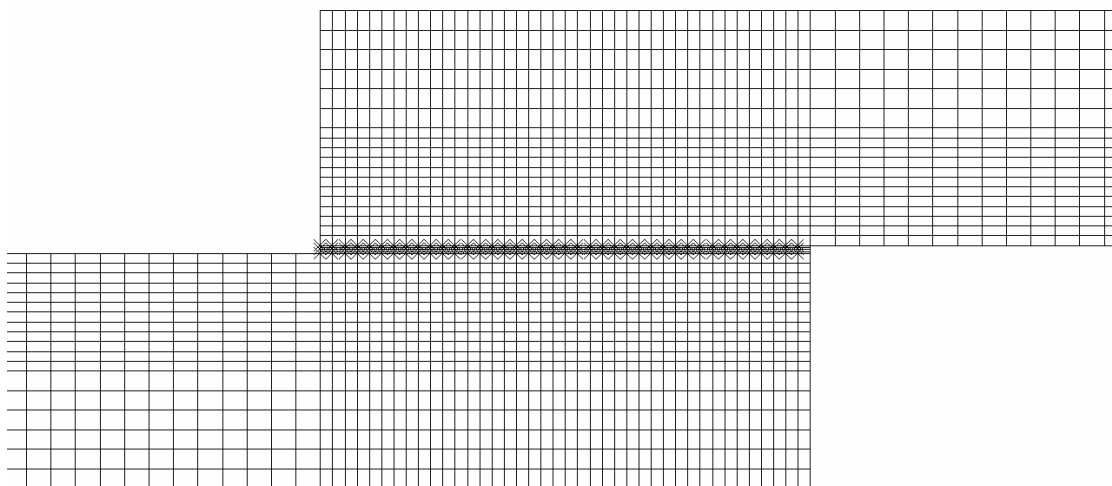


Figura 8.10 – Malha de elementos finitos para a junta *block shear* (modelo triangular).

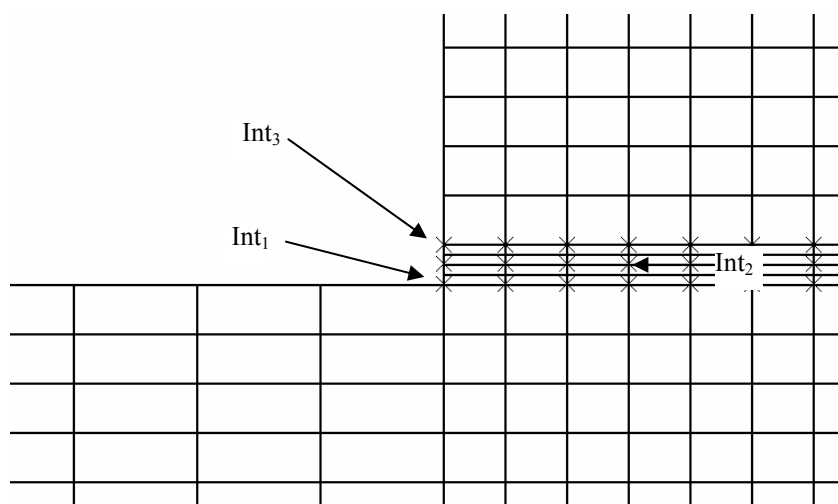


Figura 8.11 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo triangular).

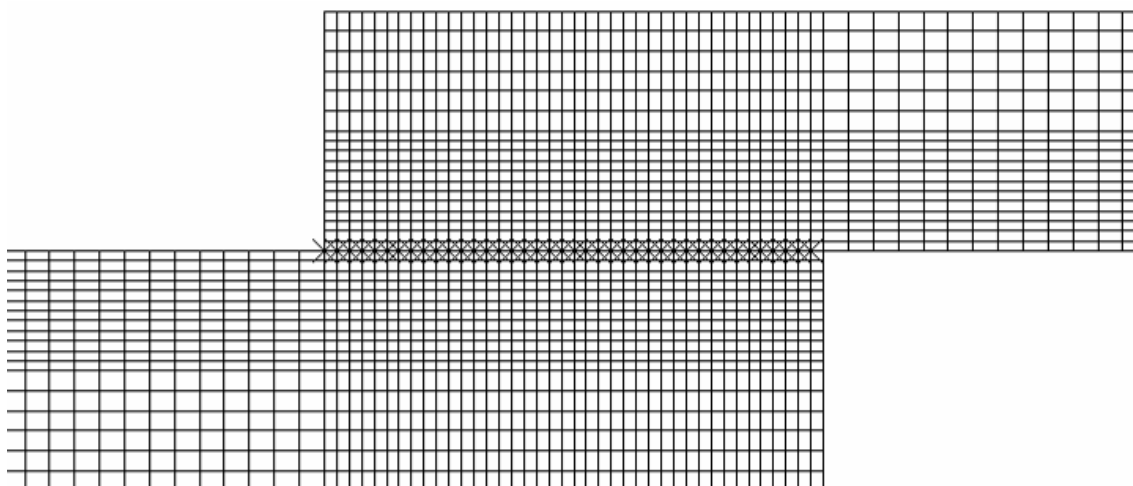


Figura 8.12 – Malha de elementos finitos para a junta *block shear* (modelo trapezoidal).

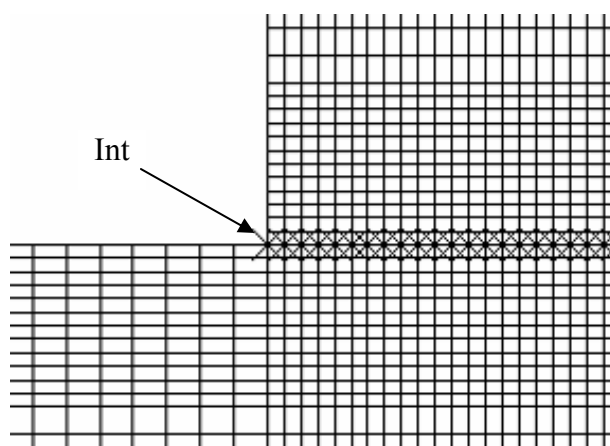


Figura 8.13 – Detalhe da malha utilizada no adesivo e localização dos elementos de interface (modelo trapezoidal).

8.3.4 Propriedades mecânicas usadas na simulação

Nesta secção apresentam-se as propriedades com maior interesse para a simulação. A Tabela 8.2 apresenta as propriedades do adesivo acrílico 3M[®] DP-8005 e a Figura 8.14 mostra a sua curva tensão-deformação. As propriedades dos substratos de polietileno e polipropileno são mostradas na Tabela 8.3 e Tabela 8.4, respectivamente. Algumas das propriedades apresentadas foram determinadas experimentalmente (capítulo 7 para os substratos e capítulo 9 para os adesivos).

Nesta simulação, para o adesivo e para os substratos de polietileno e polipropileno foi considerado o comportamento plástico dos materiais. Para os restantes substratos (alumínio, CFRP12, CFRP24 e GFRP) foi considerado apenas o seu comportamento elástico, pois verificou-se que estes não deformam plasticamente para as cargas em estudo.

Tabela 8.2 – Propriedades mecânicas do adesivo 3M[®] DP-8005.

Adesivo 3M DP [®] -8005			
Propriedades elásticas	Propriedades plásticas		
$\sigma_y = 5 \text{ MPa}$	$\sigma = 5,0 \text{ MPa}$	\Rightarrow	$\epsilon_p = 0$
$E = 590 \text{ MPa}$	$\sigma = 12,5 \text{ MPa}$	\Rightarrow	$\epsilon_p = 0,015$
$\nu = 0,35$	$\sigma = 13 \text{ MPa}$	\Rightarrow	$\epsilon_p = 0,045$
	$\sigma = 13 \text{ MPa}$	\Rightarrow	$\epsilon_p = 0,2$

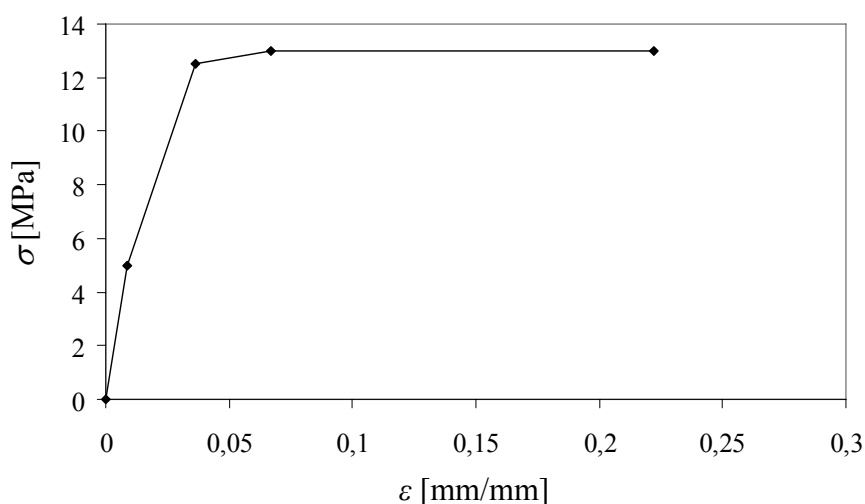


Figura 8.14 – Curva tensão-deformação do adesivo utilizada nos modelos numéricos.

Tabela 8.3 – Propriedades mecânicas do polietileno.

Polietileno		
Propriedades elásticas	Propriedades plásticas	
Tensão limite elástico= 7 MPa	$\sigma = 7,0 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0$
$E = 1158 \text{ MPa}$	$\sigma = 10 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,002$
$\nu = 0,30$	$\sigma = 17 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,012$
	$\sigma = 25 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,038$
	$\sigma = 27 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,13$
	$\sigma = 27 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,30$

Tabela 8.4 – Propriedades mecânicas do polipropileno.

Polipropileno		
Propriedades elásticas	Propriedades plásticas	
Tensão limite elástico= 12 MPa	$\sigma = 12 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0$
$E = 2012 \text{ MPa}$	$\sigma = 15 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,0007$
$\nu = 0,30$	$\sigma = 20 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,004$
	$\sigma = 25 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,012$
	$\sigma = 30 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,027$
	$\sigma = 34 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,05$
	$\sigma = 38 \text{ MPa}$	$\Rightarrow \epsilon_p = 0,10$

Os substratos de alumínio (AL, AW6063-T6) foram modelados como corpos elásticos e isotrópicos ($E = 67 \text{ GPa}$, $\nu = 0,33$), enquanto que os substratos de CFRP foram modelados

como materiais elásticos ortotrópicos, usando as propriedades equivalentes da sequência de empilhamento respectiva (a Tabela 8.5 apresenta as propriedades elásticas de uma camada unidireccional, sendo que 1 representa a direcção das fibras, 2 a direcção transversa e 3 a direcção da espessura).

Tabela 8.5 – Propriedades elásticas de uma camada de carbono-epóxico [128, 167].

$E_1 = 1,09\text{E}+05 \text{ MPa}$	$\nu_{12} = 0,342$	$G_{12} = 4315 \text{ MPa}$
$E_2 = 8819 \text{ MPa}$	$\nu_{13} = 0,342$	$G_{13} = 4315 \text{ MPa}$
$E_3 = 8819 \text{ MPa}$	$\nu_{23} = 0,380$	$G_{23} = 3200 \text{ MPa}$

Os laminados de carbono-epóxico com espessura de 1,2 e 2,4 mm consistem de 8 e 16 camadas, respectivamente, de pré-impregnado unidireccional da SEAL[®] (Texipreg HS 160 RM). Os laminados foram produzidos por empilhamento manual e curados numa prensa de pratos quentes durante uma hora a 180°C. A pressão de cura foi de 4 bar.

Os substratos de GFRP foram produzidos por pultrusão no CEMACOM-INEGI e apresentavam uma matriz de poliéster reforçada com fibras de vidro tipo E. Este compósito é constituído por uma manta com direcção aleatória no exterior e fibras unidireccionais no núcleo. Devido à complexidade deste material e ao facto de ainda estar numa fase de desenvolvimento, este foi considerado por aproximação como isotrópico com módulo de elasticidade obtido por ensaio de tracção ao substrato ($E = 22 \text{ GPa}$, $\nu = 0,34$).

O modelo de dano coesivo com lei trapezoidal apresentado anteriormente foi utilizado para simular uma camada de adesivo de $e_A = 0,2 \text{ mm}$ (3M[®] DP-8005), substituindo os elementos finitos sólidos normalmente usados para simular a camada de adesivo em juntas adesivas. Assim, este modelo incorpora como comprimento característico e_A . Os componentes da matriz de rigidez \mathbf{D} (d_i , $i = \text{I, II}$) que permitem simular o comportamento elástico do adesivo em modo puro I ou II até $\sigma_{u,i}$ (Figura 8.2) são, por conseguinte, obtidos a partir da relação entre E ou G , respectivamente, e e_A . As resistências locais ($\sigma_{u,i}$), os segundos pontos de inflexão ($\delta_{2,i}$) e as energias críticas de fractura (J_{ic}) são os parâmetros coesivos restantes que devem ser definidos em cada modo puro para a caracterização completa do adesivo. A energia crítica de fractura em modo puro I (J_{Ic}) foi obtida através de testes DCB, e a relação $J_{IIc} = 2J_{Ic}$ foi usada para estimar o valor de J_{IIc} . Por outro lado, é sabido que os valores de $\sigma_{u,i}$ e $\delta_{2,i}$ são diferentes para o adesivo em camada fina ou em bruto [256, 257, 260]. Andersson e Stigh [256] concluiu que em modo puro I, usando o teste DCB, o valor de $\sigma_{u,I}$ é da mesma ordem de grandeza da resistência à tracção medido em testes ao adesivo em maciço. No entanto, estes investigadores também concluíram que isto não é válido para os valores de $\delta_{2,i}$. Uma vez que Yang et al. [245] demonstraram que os parâmetros $\delta_{2,i}$ não apresentam uma influência significativa nos resultados numéricos, neste trabalho os valores de $\delta_{2,i}$ foram obtidos a partir das deformações de rotura obtidas em testes ao adesivo em bruto (modo I) e testes TAST

(modo II), pelo produto da deformação de rotura respectiva e e_A . Os primeiros pontos de inflexão ($\delta_{1,i}$) foram calculados a partir do quociente entre o respectivo valor de $\sigma_{u,i}$ e a rigidez elástica do adesivo em tracção ou corte. Os valores de $\sigma_{u,i}$ foram obtidos a partir dos valores indicados pelo fabricante (modo I) e por um ajuste com alguns resultados experimentais de JSS's (modo II). Campilho et al. [193] utilizou um procedimento semelhante com resultados promissores em reparações por sobreposição simples de CFRP solicitadas à tracção, relativamente à força de rotura, o rigidez elástica equivalente e modos de rotura das reparações. As propriedades coesivas em modos puros I e II para o adesivo 3M[®] DP-8005, utilizadas ao longo deste trabalho, são apresentadas na Tabela 8.6.

Tabela 8.6 – Propriedades coesivas para a camada de adesivo em modos puros I e II.

	J_{ic} [N/mm]	$\sigma_{u,i}$ [Mpa]	$\delta_{2,i}$ [mm]
Modo Puro I	1,24	13,0	0,072
Modo puro II	2,48	14,9	0,112

8.3.5 Análise de tensões em JSS's segundo o modelo triangular

A Figura 8.15 apresenta a configuração deformada da junta PE-PE, bem como a distribuição das tensões equivalentes de Von Mises.

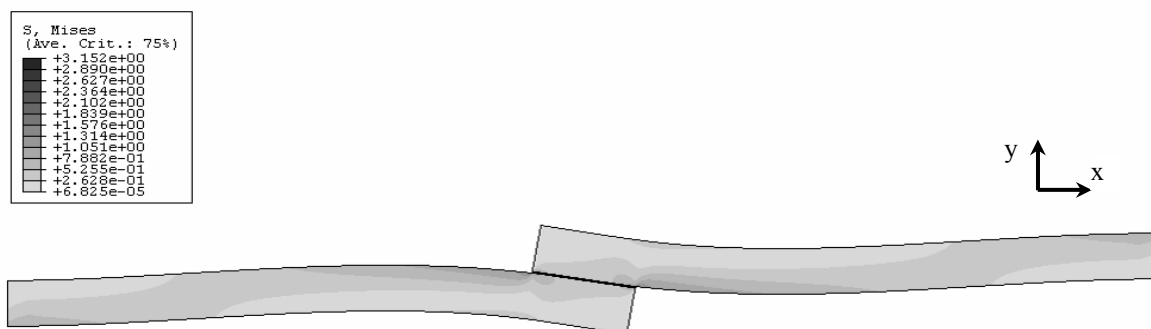


Figura 8.15 – Configuração deformada da junta (modelo triangular).

Verifica-se um fenómeno de flexão (associado à tracção) devido ao facto das forças de ligação entre aderentes/adesivo provocarem momentos flectores relativamente aos centróides das secções rectas dos aderentes. Esta flexão provoca uma concentração de tensões de arrancamento nas extremidades da sobreposição [126, 167].

A Figura 8.16 apresenta as tensões equivalentes de Von Mises na zona de sobreposição, onde se pode observar que estas são mais elevadas nas extremidades da sobreposição próximo do adesivo, o que sugere que a rotura se inicia próxima dessas regiões. Na Figura 8.17 pode-se

observar a distribuição das tensões normais na direcção x na zona de sobreposição. A Figura 8.18 apresenta a distribuição das tensões de arrancamento na zona de sobreposição. A Figura 8.19 apresenta a distribuição das tensões de arrancamento a meio da espessura do adesivo ao longo do comprimento de sobreposição normalizado (x/L). As tensões de arrancamento e de corte apresentadas neste trabalho são normalizadas em todos os casos pela tensão de corte média ao longo da sobreposição a meio da espessura do adesivo ($\tau_{\text{méd}}$).

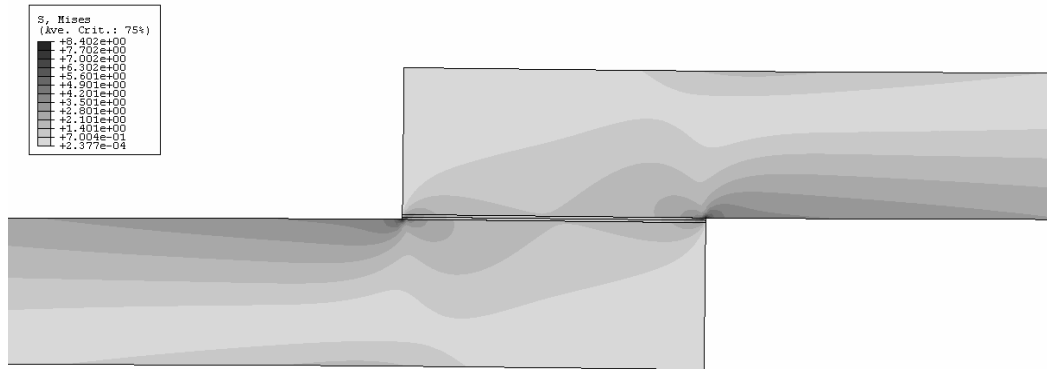


Figura 8.16 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo triangular).

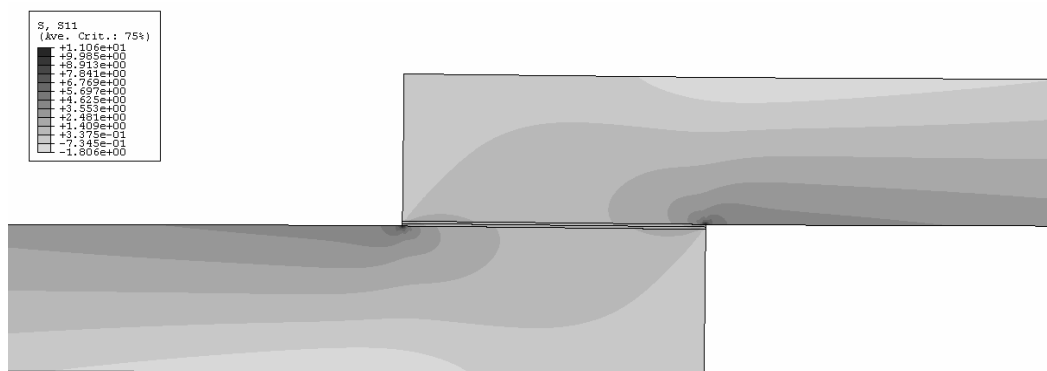


Figura 8.17 – Tensões normais na direcção x em domínio elástico (modelo triangular).

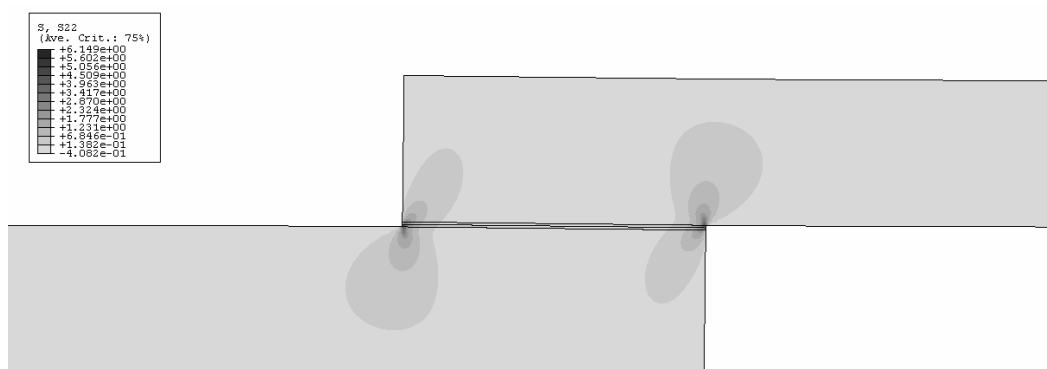


Figura 8.18 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo triangular).

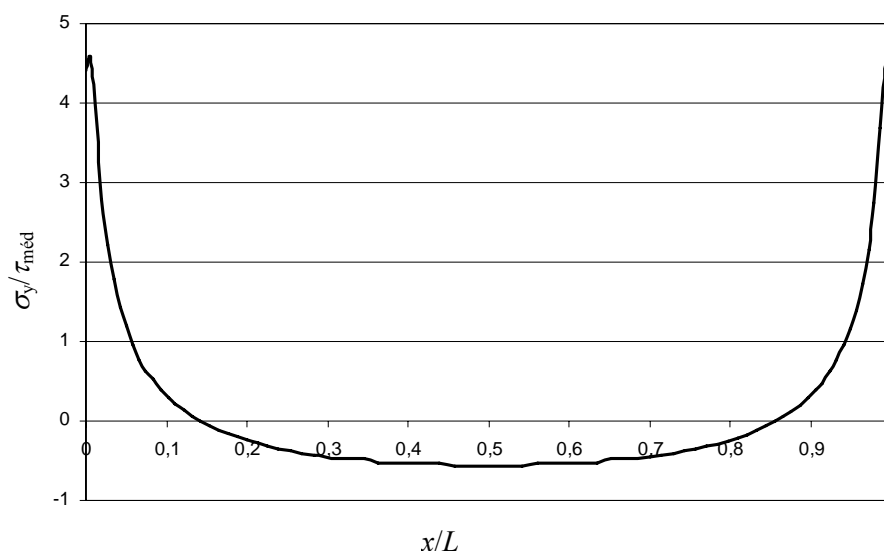


Figura 8.19 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).

Estas tensões apresentam picos tractivos bastante pronunciados nas duas extremidades da sobreposição, o que pode propiciar a iniciação de dano nestas regiões. A Figura 8.20 apresenta as tensões de corte na zona de sobreposição. A Figura 8.21 apresenta a distribuição das tensões de corte a meio da espessura do adesivo ao longo do comprimento de sobreposição normalizado.

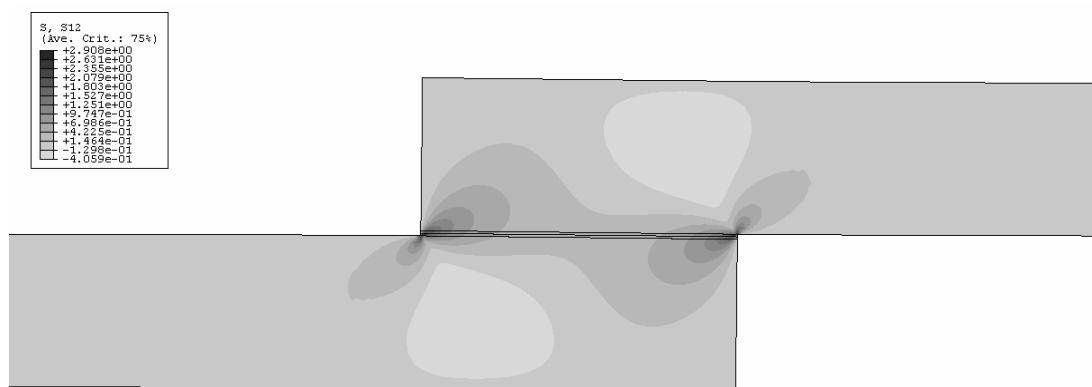


Figura 8.20 – Tensões de corte em domínio elástico (modelo triangular).

É possível verificar que esta tensão apresenta o mesmo sentido ao longo de todo o comprimento do adesivo (Figura 8.21), apresentando concentração de tensões nas extremidades do comprimento de sobreposição e sendo inferior nos pontos intermédios. Esta análise preliminar de tensões sugere iniciação do dano nas extremidades da sobreposição.

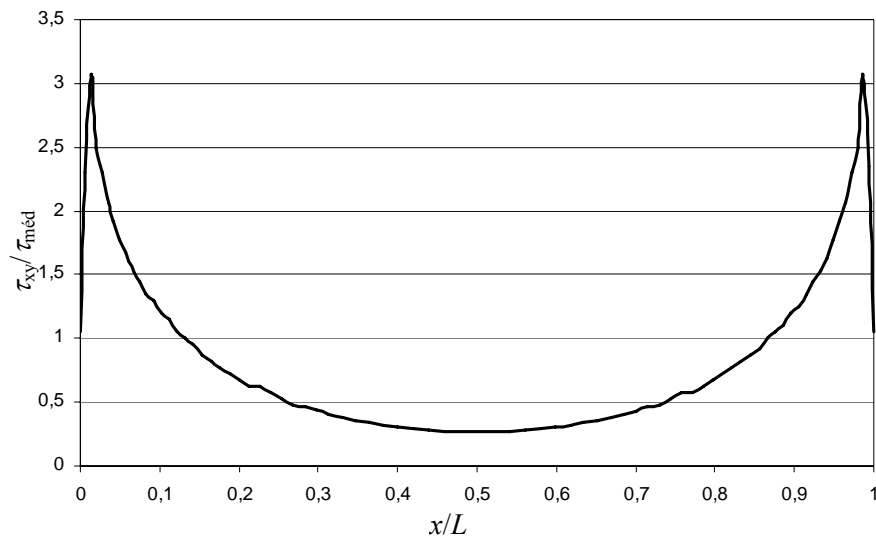


Figura 8.21 – Tensões de corte a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).

A Figura 8.22 e Figura 8.23 representam as tensões de arrancamento e de corte, respectivamente, em três planos distintos na região do adesivo (Figura 8.6): interface entre o substrato inferior e o adesivo (Int1), a meio da espessura do adesivo (Int2) e interface entre o adesivo e o substrato superior (Int3).

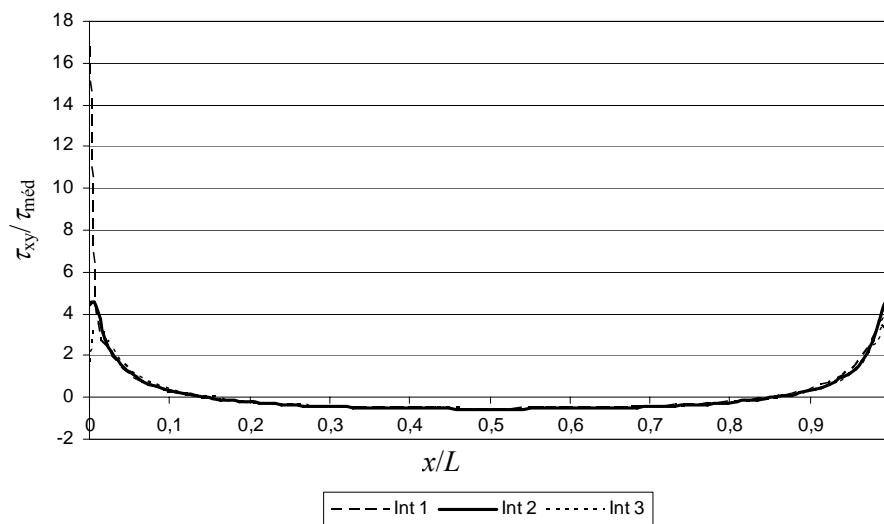


Figura 8.22 – Tensões de arrancamento (segundo y) em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).

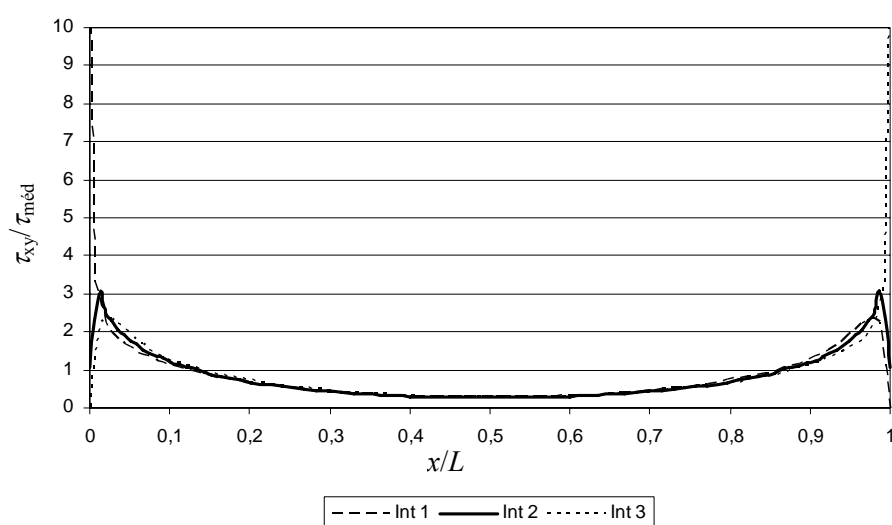


Figura 8.23 – Tensões de corte em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).

É possível observar que ambas as tensões apresentam perfis similares nos três planos considerados. No entanto, o modelo numérico captura com rigor as conhecidas singularidades de tensões destas juntas nas arestas vivas das extremidades da sobreposição [128, 167, 261, 262]. Esta análise permite concluir que o dano inicia nas ou próximo das referidas interfaces.

8.3.6 Análise de tensões em JSS's segundo o modelo trapezoidal

A Figura 8.24 apresenta a configuração deformada da junta PE-PE para o modelo trapezoidal, bem como a distribuição das tensões equivalentes de Von Mises.

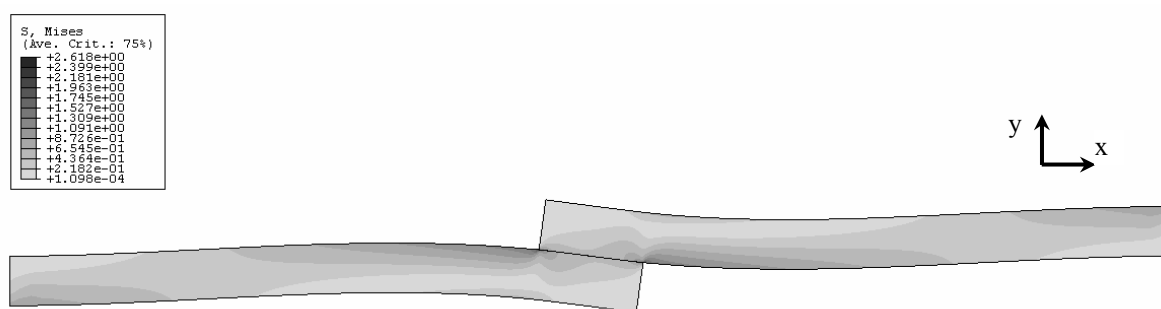


Figura 8.24 – Configuração deformada da junta (modelo trapezoidal).

Pode-se verificar uma distribuição de tensões equivalentes de Von Mises idênticas às obtidas com o modelo triangular (Figura 8.15) bem como o mesmo fenómeno de flexão (associado à tracção). Esta flexão provoca uma concentração de tensões de arrancamento nas extremidades da sobreposição, tal como obtido com o modelo triangular e como referido na bibliografia [28, 136, 167].

Nas figuras seguintes faz-se uma análise de distribuição de tensões idêntica à realizada com o modelo triangular apresentada na secção anterior. As tensões equivalentes de Von Mises na zona de sobreposição são apresentadas na Figura 8.25. Como se pode verificar em mais detalhe há concentrações destas tensões nas extremidades da camada de adesivo sugerindo que a rotura se inicia próxima dessas regiões.

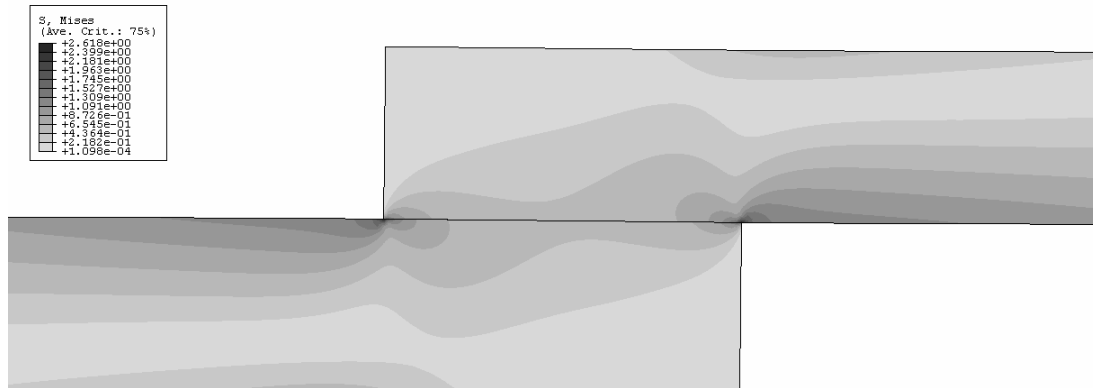


Figura 8.25 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo trapezoidal).

Na Figura 8.26 apresenta-se as tensões normais na direcção x em domínio elástico na zona de sobreposição. Esta distribuição de tensões é idêntica à obtida com o modelo triangular (Figura 8.17).

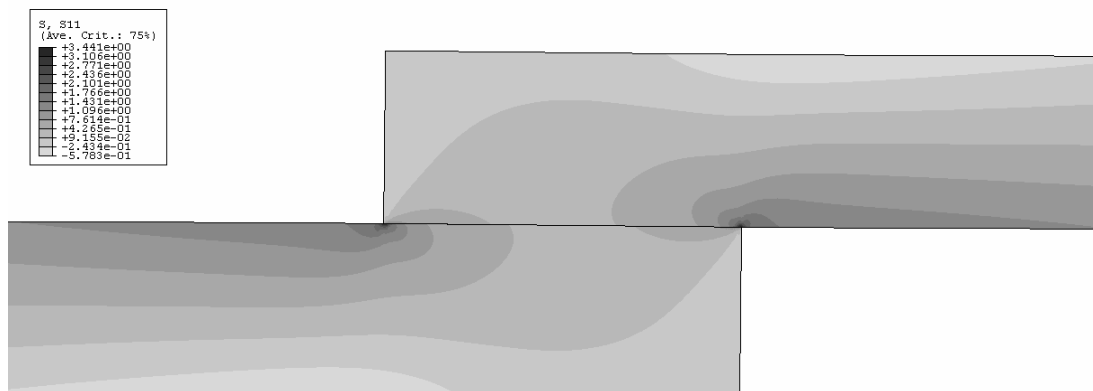


Figura 8.26 – Tensões normais na direcção x em domínio elástico (modelo trapezoidal).

As tensões de arrancamento na zona de sobreposição e a sua distribuição a meio da espessura do adesivo ao longo do comprimento de sobreposição normalizado (x/L) são apresentadas na Figura 8.27 e na Figura 8.28, respectivamente.

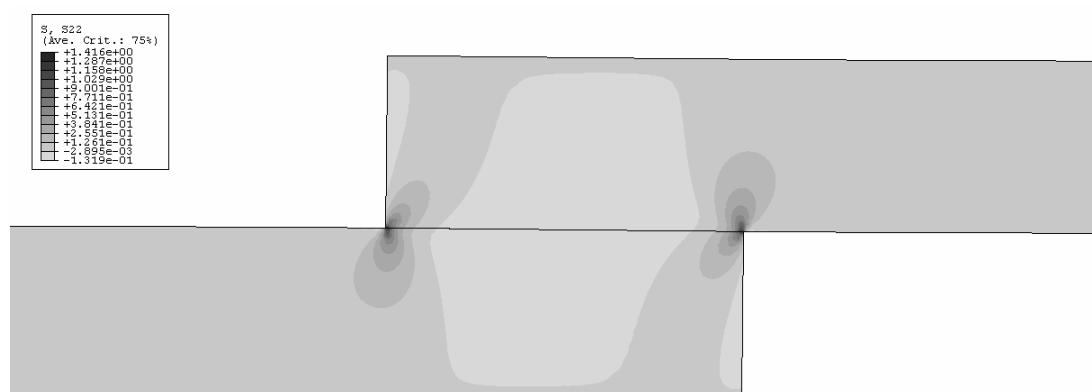


Figura 8.27 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo trapezoidal).

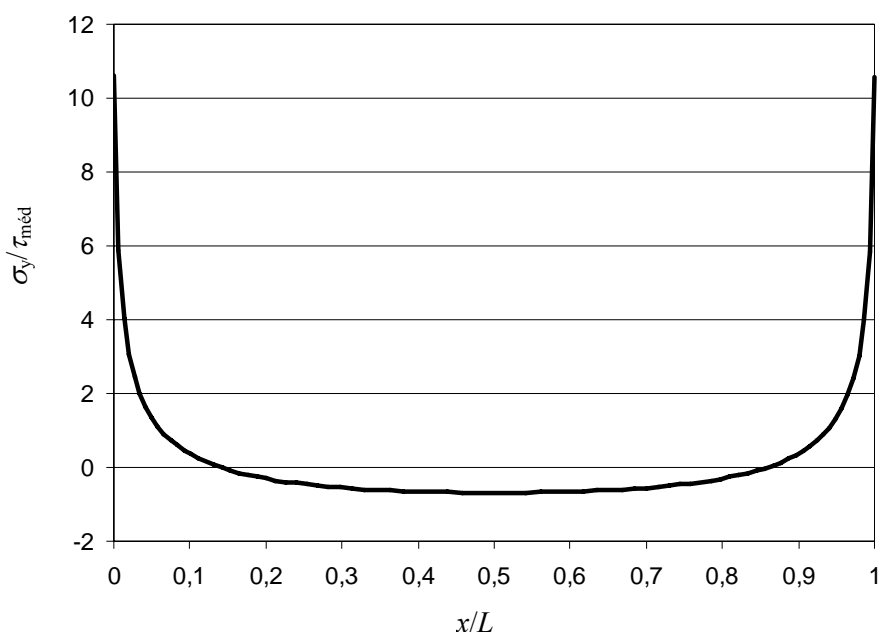


Figura 8.28 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo trapezoidal).

Como seria de esperar, estas tensões apresentam picos tractivos bastante pronunciados nas duas extremidades da sobreposição, sendo de compressão e de magnitude inferior na zona intermédia da sobreposição. Comparando as tensões de arrancamento na zona da ligação entre os dois substratos com o modelo triangular (Figura 8.27 e Figura 8.18) verifica-se que são semelhantes. Comparando as distribuições de tensões de arrancamento na camada de adesivo ao longo do comprimento de sobreposição (Figura 8.28 e Figura 8.19), constata-se que a forma das curvas é semelhante. Contudo, usando o modelo trapezoidal obtêm-se singularidades de tensões de magnitude mais elevada do que com o modelo triangular. Este comportamento é justificado pelo facto de no modelo triangular as tensões serem obtidas a meio da espessura do adesivo a uma distância finita das singularidades de tensões.

A distribuição das tensões de corte na zona de sobreposição e a sua distribuição a meio da espessura do adesivo ao longo do comprimento de sobreposição normalizado são apresentadas na Figura 8.29 e Figura 8.30, pela ordem respectiva.

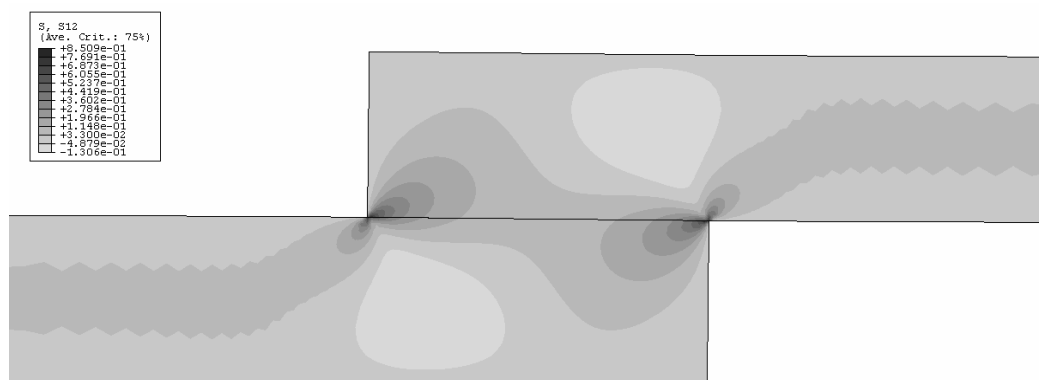


Figura 8.29 – Tensões de corte em domínio elástico (modelo trapezoidal).

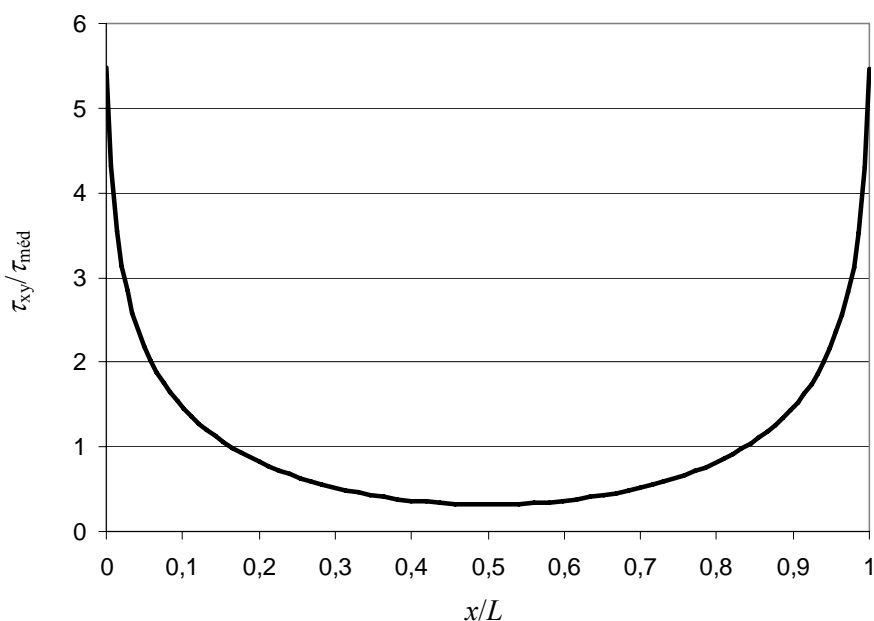


Figura 8.30 – Tensões de corte a meio da espessura do adesivo (modelo trapezoidal).

Também com o modelo trapezoidal, tal como seria de esperar, se verifica que as tensões de corte apresentam o mesmo sentido ao longo de todo o comprimento do adesivo, apresentando concentração de tensões nas suas extremidades, sendo inferiores na região intermédia. Esta distribuição de tensões aponta que o dano tem início nas extremidades da sobreposição.

Comparando as tensões de corte na zona da ligação entre os dois substratos obtidas com o modelo trapezoidal (Figura 8.29) e as obtidas com o modelo triangular (Figura 8.20) observa-se uma concordância bastante razoável. Comparando as distribuições de tensões de corte na camada de adesivo ao longo do comprimento de sobreposição (Figura 8.30 e Figura 8.21), constata-se que o perfil das curvas é idêntico. Também para as tensões de corte obteve-se, nas zonas de singularidades, tensões de magnitude mais elevada. De facto, no modelo triangular as tensões são obtidas a meio da espessura do adesivo, ou seja, a uma distância finita das singularidades de tensões, enquanto que no modelo trapezoidal são obtidas nas próprias zonas de singularidade de tensões.

8.3.7 Análise de tensões em juntas *block shear* segundo o modelo triangular

Na Figura 8.31 mostra-se a a distribuição das tensões equivalentes de Von Mises para a junta *block shear* de PE-PE.

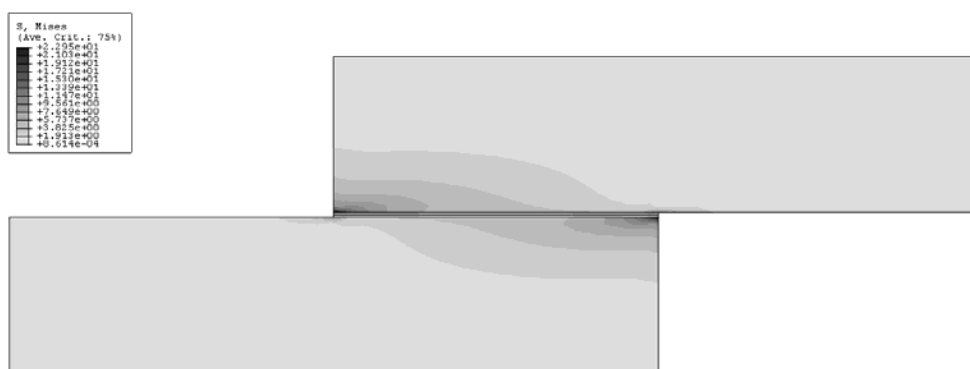


Figura 8.31 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo triangular).

Utilizando a configuração *block shear* é eliminada a flexão da junta na zona de sobreposição, uma vez que, segundo esta configuração de ensaio é aplicado um deslocamento constante numa das extremidades da sobreposição, enquanto que a outra se encontra encastrada (Figura 8.9). Devido a este facto, é expectável uma eliminação quase completa das tensões de arrancamento, que ocorrem nas extremidades do comprimento de sobreposição das JSS devido à flexão dos substratos. As tensões equivalentes de Von Mises na zona de sobreposição, visíveis na Figura 8.31, mostram concentrações de tensões pronunciadas nos aderentes de PE, nas extremidades da sobreposição e próximo do adesivo, o que sugere que a rotura se inicia próximo destas regiões.

A Figura 8.32 mostra a distribuição das tensões normais na direcção x na zona de sobreposição. A Figura 8.33 está relacionada com o campo de tensões de arrancamento na zona de sobreposição. Por outro lado, na Figura 8.34 mostra-se a distribuição das tensões de arrancamento a meio da espessura do adesivo ao longo de x/L .

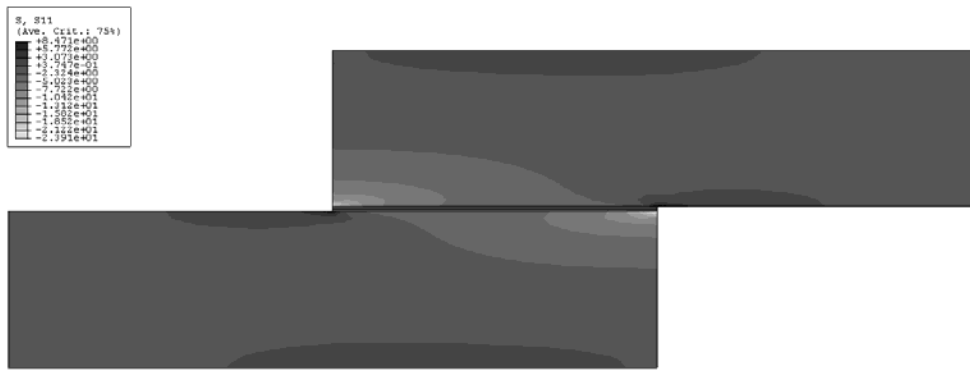


Figura 8.32 – Tensões normais na direção x em domínio elástico (modelo triangular).

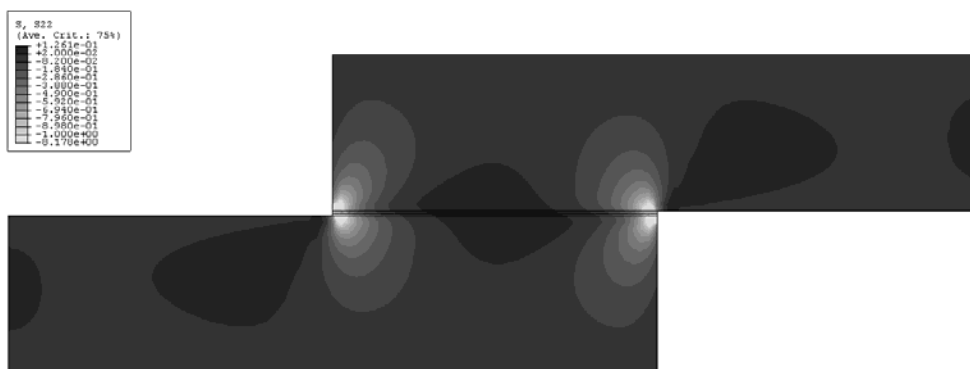


Figura 8.33 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo triangular).

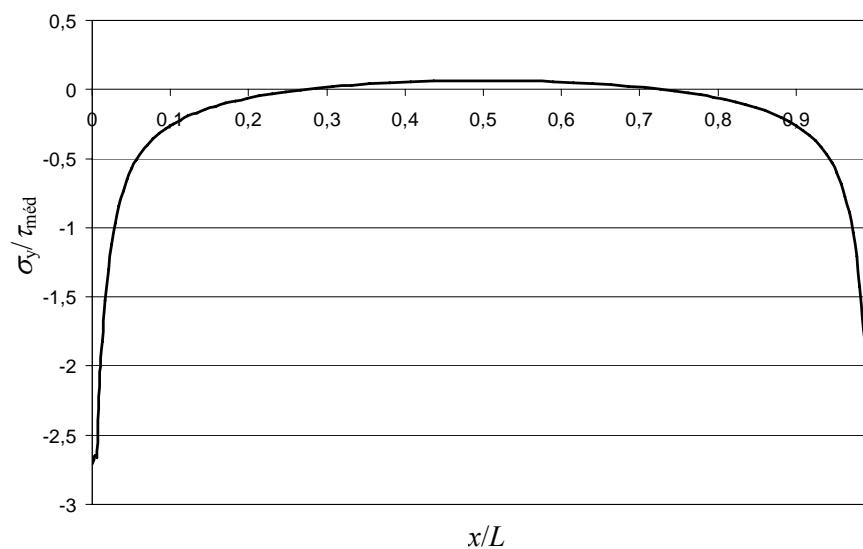


Figura 8.34 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).

As tensões normais segundo x são de forma geral reduzidas, com concentrações nos aderentes da junta numa zona muito localizada nas arestas vivas nas extremidades do comprimento de sobreposição. As tensões de arrancamento são de magnitude muito inferior ao valor de $\tau_{méd}$ ao

longo do comprimento de sobreposição, apresentando picos compressivos acentuados nas duas extremidades deste, que se estendem para o interior dos aderentes. Este comportamento, que contrasta com as distribuições de tensões de arrancamento para as JSS, é mais favorável, uma vez que a junta passa a ser solicitada maioritariamente ao corte. Isto deve-se à eliminação da flexão dos aderentes, como já foi referido. Devido a este facto, espera-se um aumento da resistência da junta, comparativamente com as JSS. As figuras seguintes mostram as tensões de corte na zona de sobreposição (Figura 8.35) e a distribuição das tensões de corte a meio da espessura do adesivo ao longo de x/L (Figura 8.36).



Figura 8.35 – Tensões de corte em domínio elástico (modelo triangular).

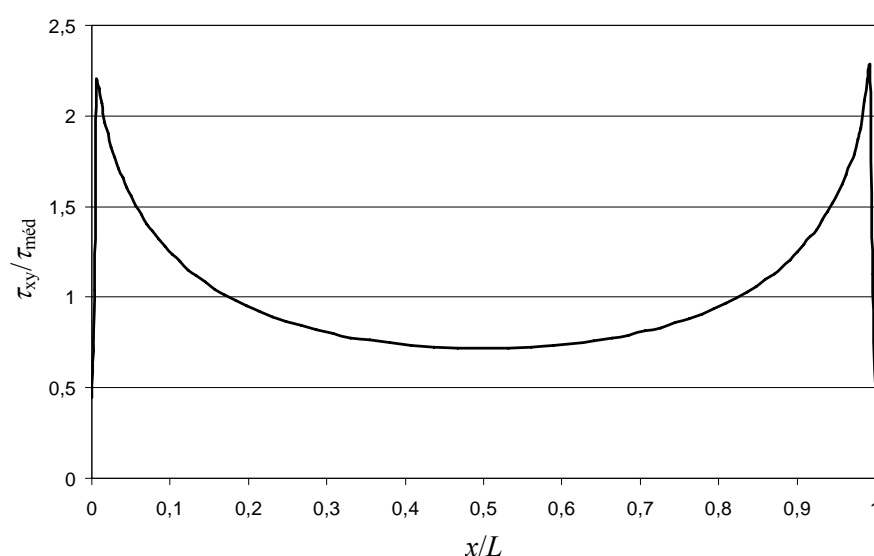


Figura 8.36 – Tensões de corte a meio da espessura do adesivo (modelo triangular).

Estas figuras mostram que, também para a configuração de junta *block shear* o efeito de deformação diferencial se encontra presente, devido à diferente deformação de cada um dos aderentes ao longo do comprimento de sobreposição [28, 167]. De facto, este efeito provoca o aparecimento de dois picos de tensões nas extremidades do comprimento de sobreposição. Este comportamento sugere que a iniciação do dano deve ocorrer nestas zonas, propagando

para o interior da sobreposição. Observa-se também que estas tensões se concentram na zona próxima do adesivo, diminuindo para o interior dos aderentes.

Como última análise às juntas *block shear* com o modelo triangular, são apresentadas as distribuições de tensões de arrancamento (Figura 8.37) e de corte (Figura 8.38) ao longo do comprimento de sobreposição em três planos distintos na região do adesivo (Figura 8.6): interface entre o substrato inferior e o adesivo (Int1), a meio da espessura do adesivo (Int2) e interface entre o adesivo e o substrato superior (Int3).

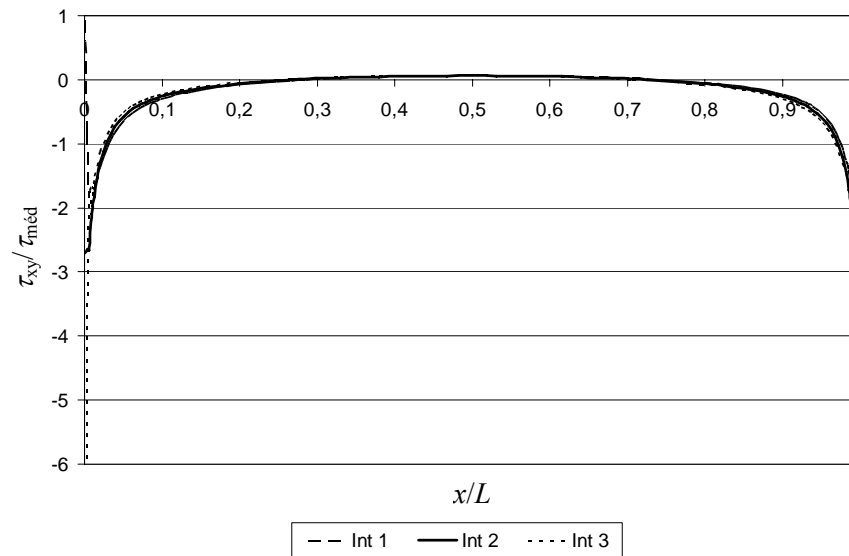


Figura 8.37 – Tensões de arrancamento (segundo y) em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).

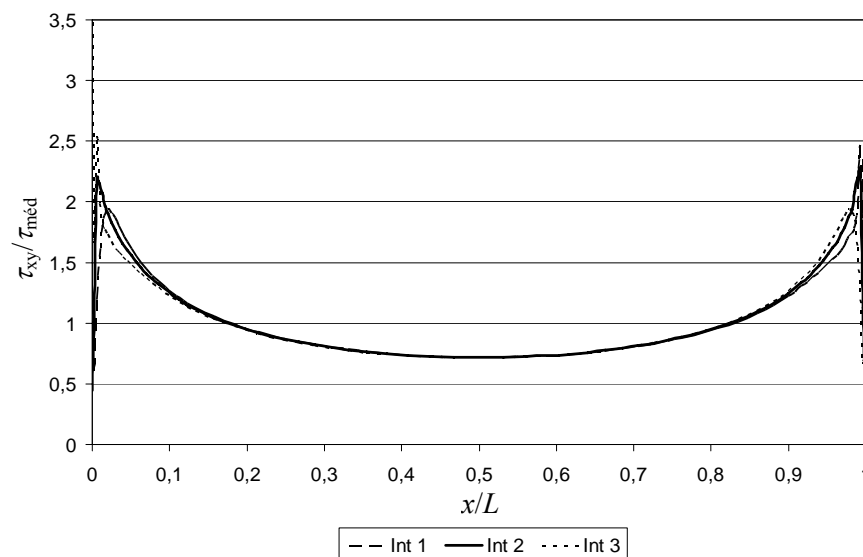


Figura 8.38 – Tensões de corte em domínio elástico em 3 localizações (modelo triangular).

Estas figuras evidenciam que as tensões de arrancamento e de corte apresentam distribuições idênticas a meio da espessura do adesivo (Int 2) e nas interfaces entre o adesivo e os dois aderentes (Int 1 e Int 3). As singularidades conhecidas nas arestas vivas das extremidades do comprimento de sobreposição são capturadas pelo modelo numérico [128, 167, 261, 262]. Estas encontram-se nos planos Int 1 na extremidade esquerda da sobreposição e Int 3 na extremidade oposta. Este estudo de tensões permite concluir que o dano inicia nas ou próximo das interfaces Int 1 e Int 3.

8.3.8 Análise de tensões em juntas *block shear* segundo o modelo trapezoidal

Um estudo semelhante ao da secção anterior é também efectuado para o modelo numérico incluindo o modelo de dano coesivo com forma trapezoidal. Sendo assim, a Figura 8.39 ilustra a junta *block shear* de PE-PE para este modelo e respectivas tensões equivalentes de Von Mises para um carregamento elástico.

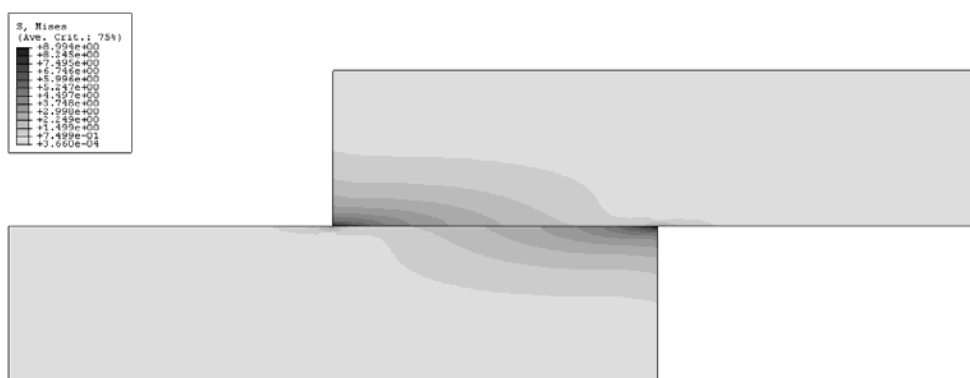


Figura 8.39 – Tensões equivalentes de Von Mises em domínio elástico (modelo trapezoidal).

Observa-se que as tensões equivalentes de Von Mises são semelhantes às obtidas com o modelo triangular (Figura 8.31). Como tal, evidenciam-se concentrações de tensões pronunciadas nas extremidades da sobreposição nos aderentes de PE próximo do adesivo.

As tensões normais na direcção x na zona de sobreposição e em domínio elástico são mostradas na Figura 8.40. Mais uma vez regista-se uma semelhança muito grande com a distribuição de tensões obtida com o modelo triangular (Figura 8.32). Como tal, apenas se destacam concentrações destas tensões nos aderentes nas arestas vivas do comprimento de sobreposição.

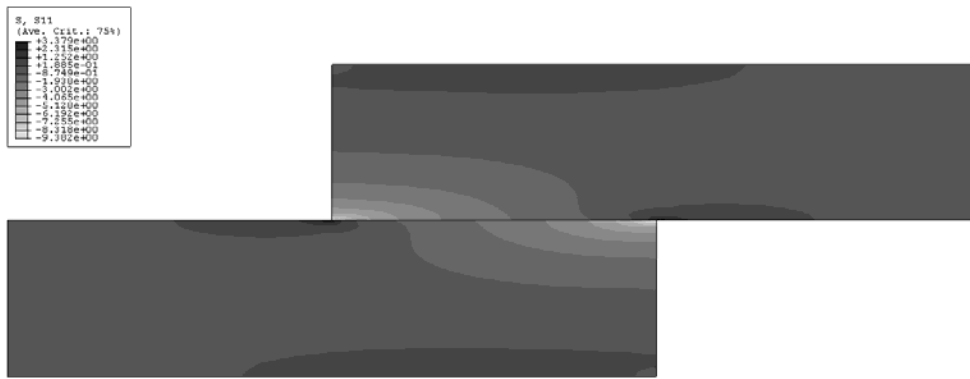


Figura 8.40 – Tensões normais na direcção x em domínio elástico (modelo trapezoidal).

As tensões de arrancamento em toda a junta *block shear* e a sua distribuição a meio da espessura do adesivo ao longo de x/L encontram-se na Figura 8.41 e na Figura 8.42, por esta ordem.

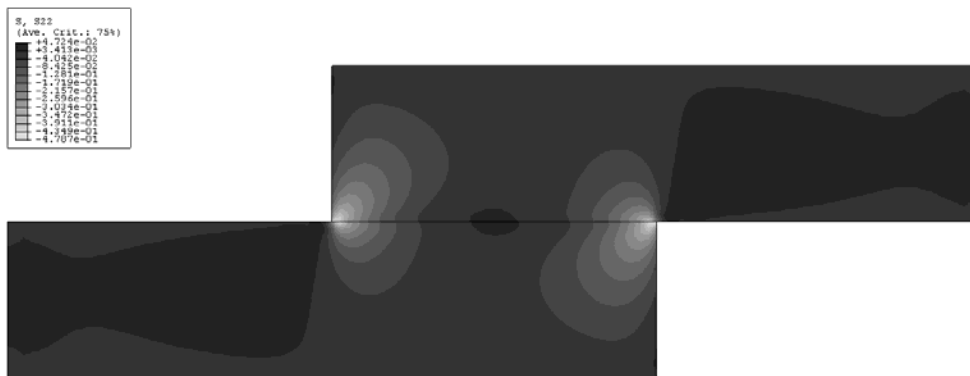


Figura 8.41 – Tensões de arrancamento em domínio elástico (modelo trapezoidal).

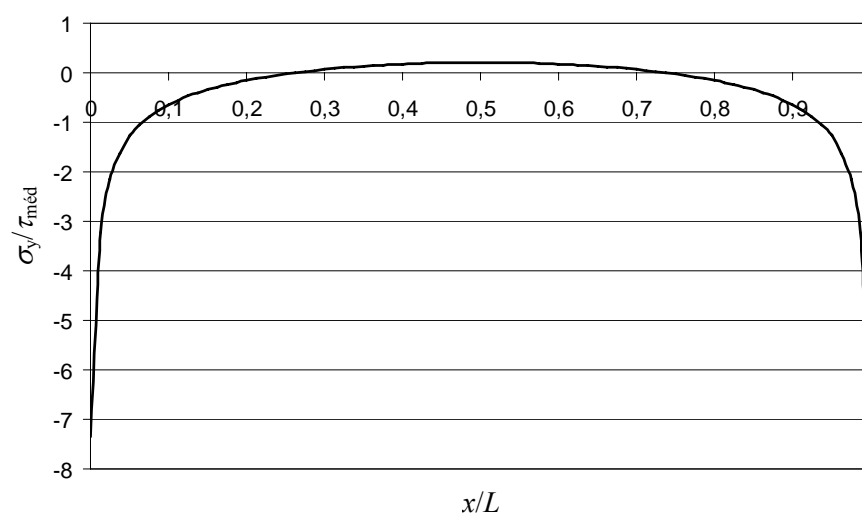


Figura 8.42 – Tensões de arrancamento (segundo y) a meio da espessura do adesivo (modelo trapezoidal).

8.3.9 Simulação da rotura em JSS's segundo o modelo triangular

As figuras seguintes apresentam as diferentes fases da rotura da junta de sobreposição simples, utilizando o modelo triangular com propriedades coesivas semelhantes (Tabela 8.2) para as três interfaces consideradas (Figura 8.6). Na Figura 8.45 mostra-se a iniciação do dano a ocorrer nas extremidades da sobreposição, o que corresponde à zona de maior concentração de tensões de arrancamento (Figura 8.19) e de corte (Figura 8.21). Pode-se ainda observar que a iniciação do dano ocorre nas interfaces entre o substrato inferior e o adesivo, bem como entre o adesivo e o substrato superior. Este comportamento é justificado pela existência de singularidades de tensões de arrancamento (Figura 8.22) e de corte (Figura 8.23) nestas regiões. Na Figura 8.46 apresenta-se a rotura num estágio mais avançado, enquanto que na Figura 8.47, próxima do instante da rotura final, observa-se uma zona de rotura coesiva na zona interior da sobreposição.

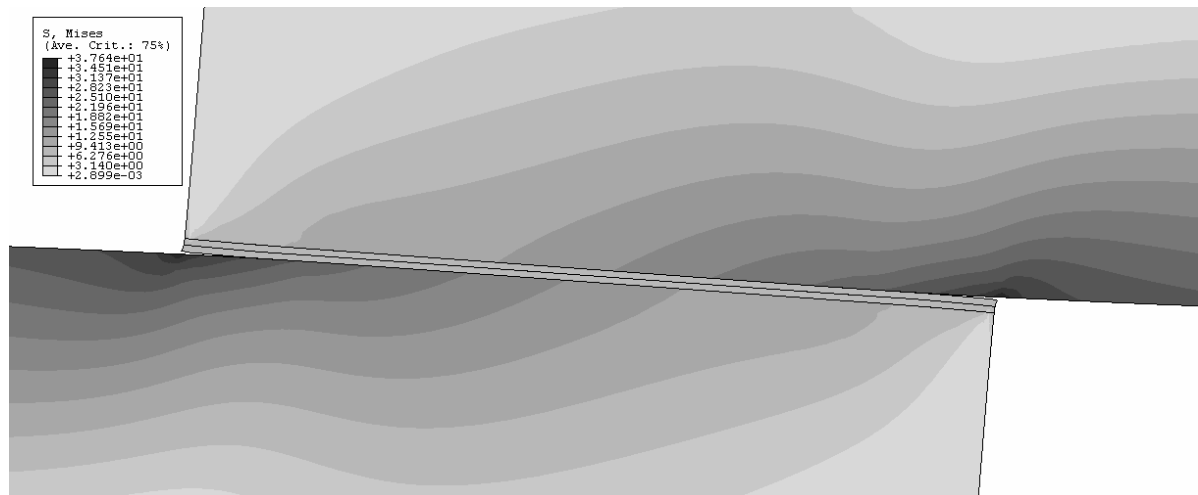


Figura 8.45 – Início da rotura (modelo triangular).

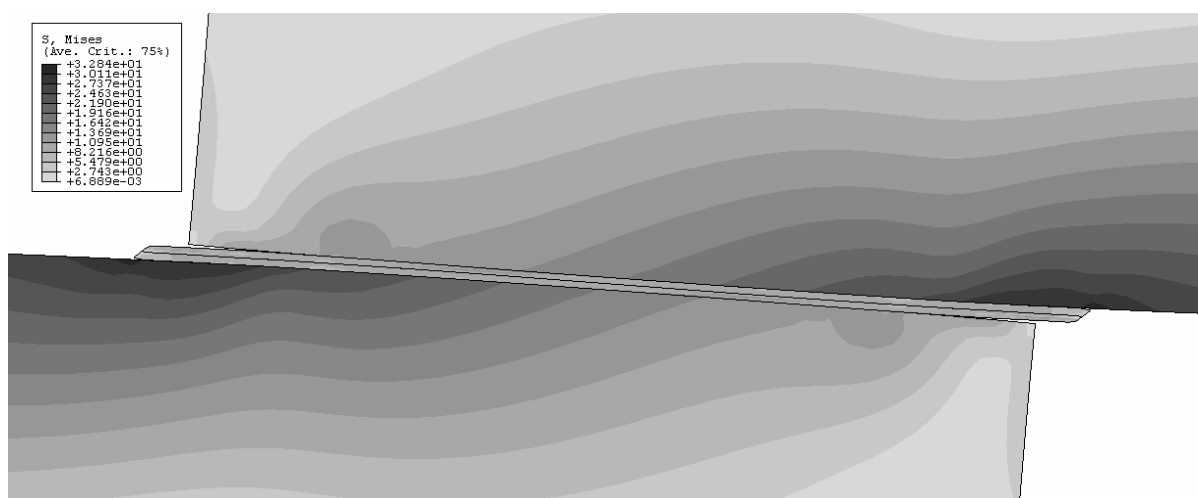


Figura 8.46 – Rotura inicialmente adesiva (modelo triangular).

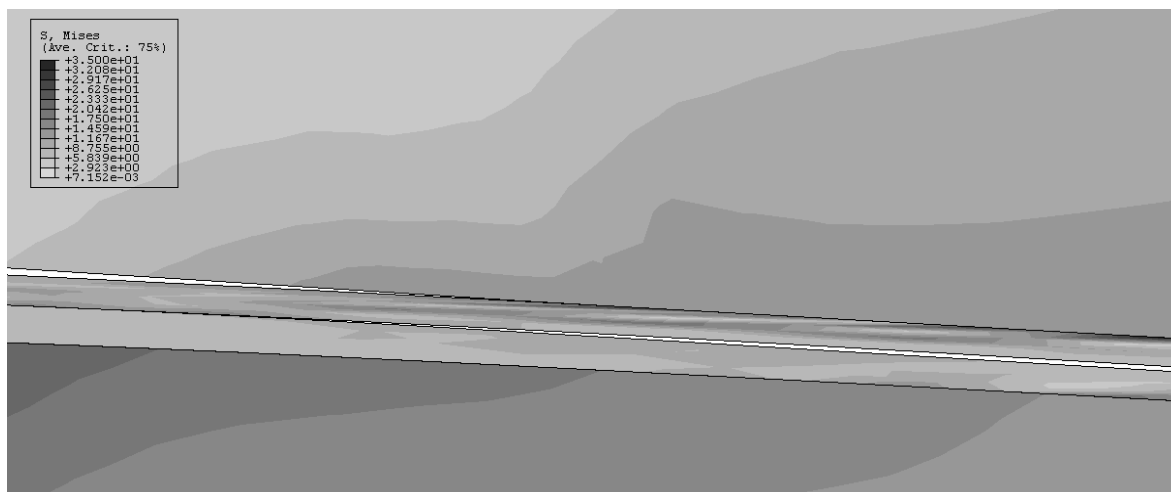


Figura 8.47 – Rotura aparentemente adesiva junto da extremidade da zona de sobreposição e coesiva na zona mais interior da zona de sobreposição (modelo triangular).

8.3.10 Simulação da rotura em JSS's segundo o modelo trapezoidal

Este capítulo mostra a evolução no dano numa junta de sobreposição simples, utilizando o modelo trapezoidal. As propriedades do adesivo são apresentadas na Tabela 8.2, enquanto que as propriedades dos substratos encontram-se na Tabela 8.3. A Figura 8.48 evidencia a iniciação do dano nas extremidades da sobreposição, tal como tinha sido observado utilizando o modelo triangular. A Figura 8.49 e Figura 8.50 mostram a evolução do dano em estágios mais avançados da simulação.

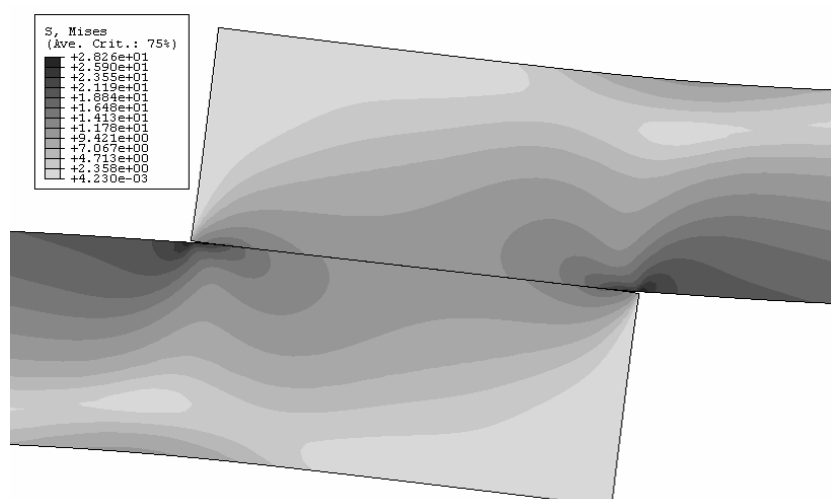


Figura 8.48 – Início da rotura (modelo trapezoidal).

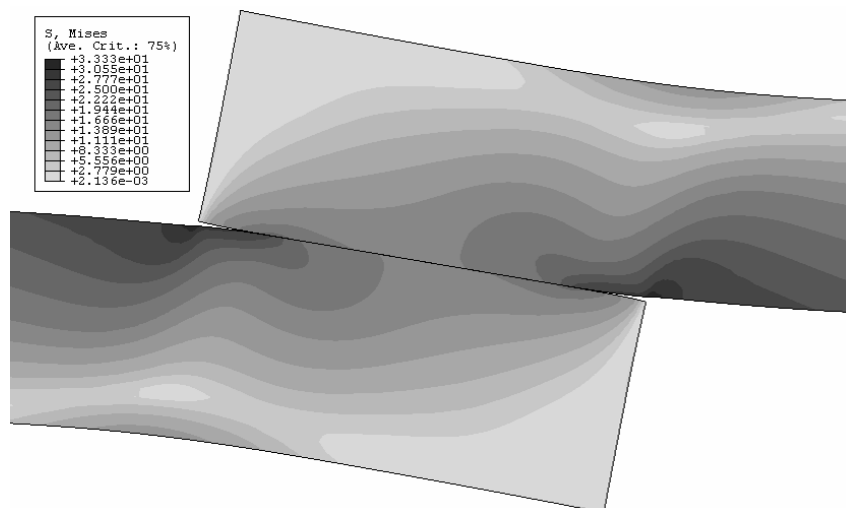


Figura 8.49 – Fase intermédia da rotura da junta adesiva (modelo trapezoidal).

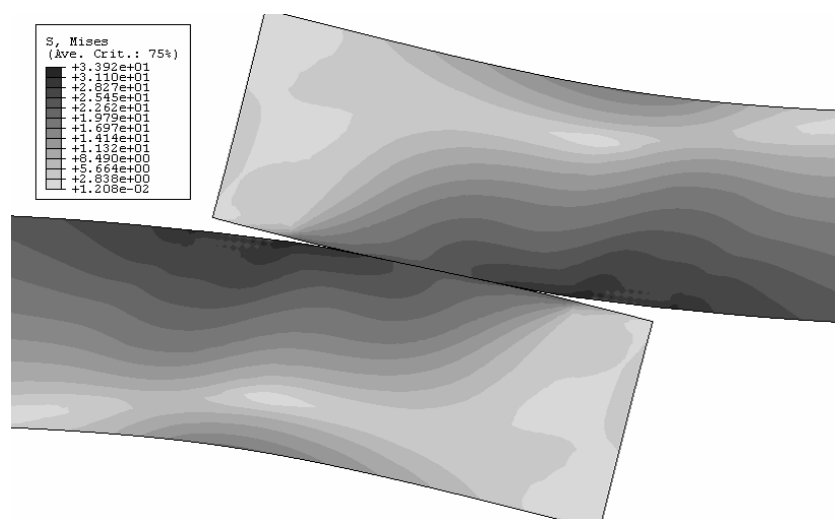


Figura 8.50 – Instante final da rotura (modelo trapezoidal).

8.3.11 Simulação da rotura em juntas *block shear* segundo o modelo triangular

Nesta secção apresentam-se as fases de rotura da junta *block shear* de PE-PE, considerando o modelo triangular em três planos horizontais distintos: a interface entre o aderente inferior e o adesivo (Int 1), a meio da espessura do adesivo (Int 2) e a interface entre o adesivo e o aderente superior (Int 3). Consideraram-se as mesmas propriedades coesivas para estes três planos (Tabela 8.2). A Figura 8.51 mostra a junta antes da propagação do dano, sendo que as tensões equivalentes de Von Mises apresentam os seus valores mais elevados na extremidade da sobreposição. A iniciação do dano (Figura 8.52) ocorre em $x/L=0$ na interface entre o adesivo e o aderente superior (Int 3) e em $x/L=1$ na interface Int 1, isto é, entre o aderente inferior e o adesivo. Pode-se observar na Figura 8.37 e na Figura 8.38 que não é nestas regiões que se observam as singularidades, mas sim na interface oposta em cada extremidade. No entanto, devido às condições fronteira impostas, correspondendo à aplicação de um

deslocamento ou encastramento nas arestas verticais dos aderentes até ao início do adesivo (e não incluindo este), a rotura acaba por verificar-se nas zonas limite destas condições fronteira. A Figura 8.53 corresponde à rotura final da junta pelas interfaces referidas. Regista-se que, para propriedades idênticas entre as interfaces Int 1 e Int 3, e coesivas a meio do interior do adesivo (Int 2), a rotura ocorreu por uma das interfaces.



Figura 8.51 – Junta antes da propagação do dano (modelo triangular).

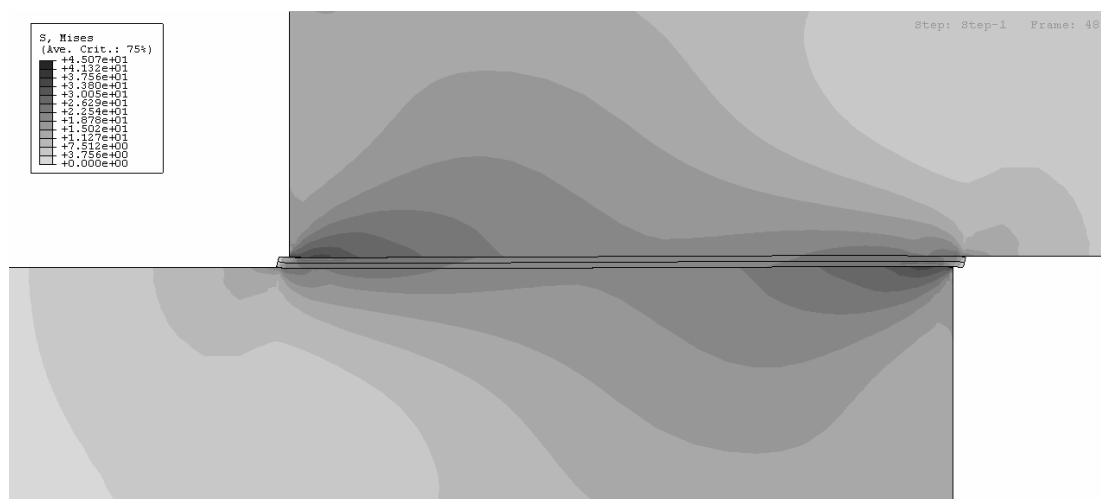


Figura 8.52 – Propagação do dano nas interfaces adesivo/aderente (modelo triangular).

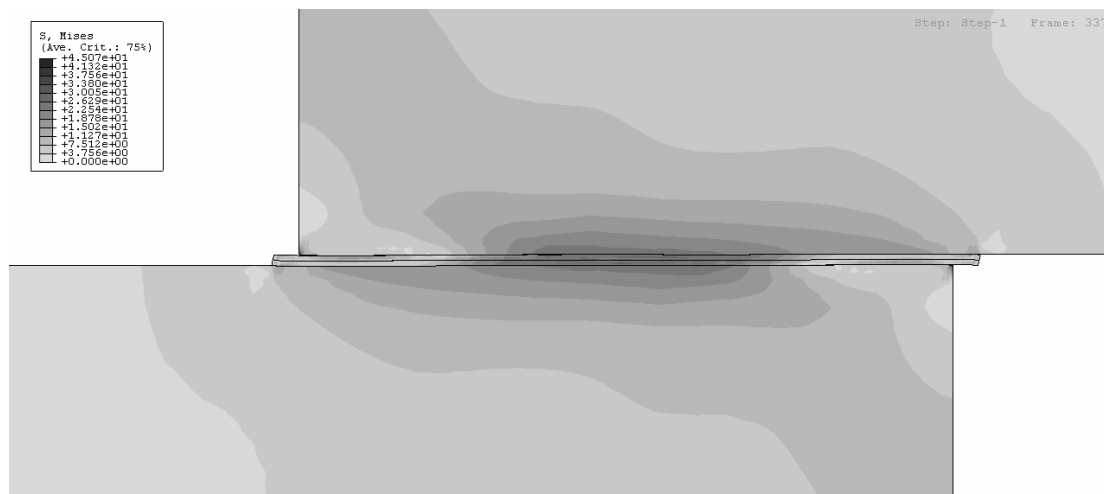


Figura 8.53 – Rotura final da junta, após início e propagação do dano nas interfaces adesivo/aderente (modelo triangular).

8.3.12 Simulação da rotura em juntas *block shear* segundo o modelo trapezoidal

As figuras seguintes ilustram a rotura da junta *block shear* de PE-PE, utilizando o modelo de dano coesivo trapezoidal para modelar a camada de adesivo. Na Figura 8.54 pode-se observar a junta antes da iniciação do dano, na Figura 8.55 o dano encontra-se a crescer das extremidades do comprimento de sobreposição para a sua zona interior e finalmente na Figura 8.56 mostra-se a rotura final da junta.

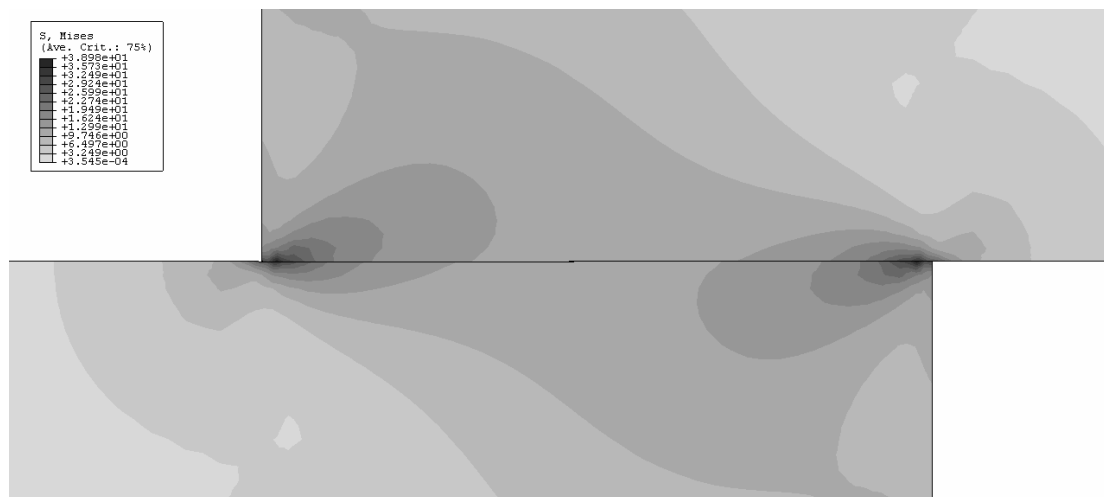


Figura 8.54 – Junta antes da propagação do dano (modelo trapezoidal).

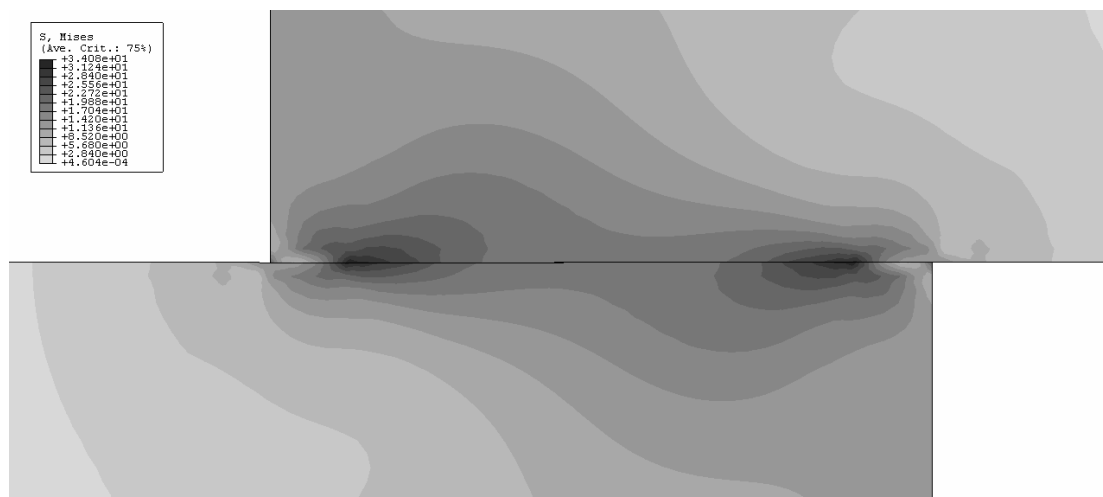


Figura 8.55 – Propagação do dano no adesivo (modelo trapezoidal).

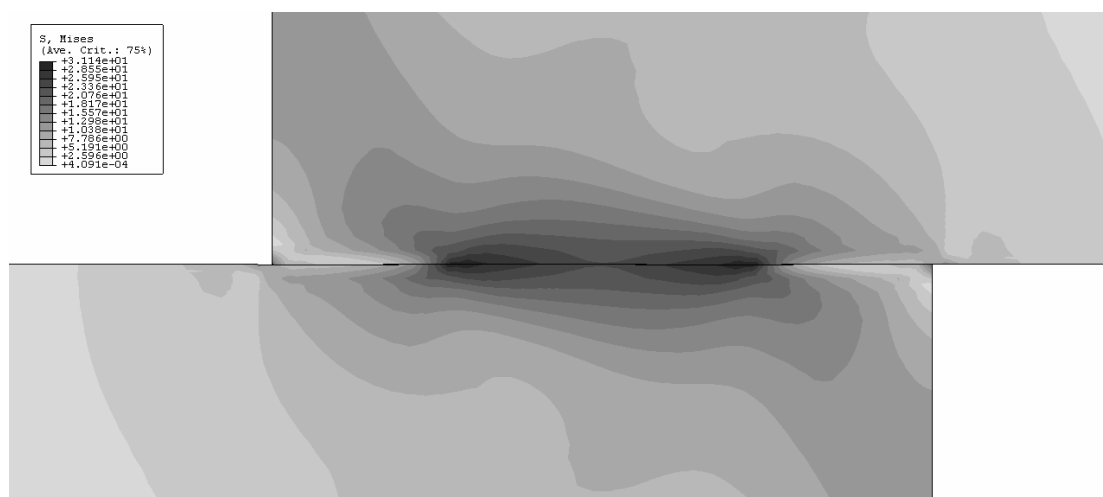


Figura 8.56 – Rotura final da junta, após início e propagação do dano no adesivo (modelo trapezoidal).

8.3.13 Aplicação do modelo trapezoidal para diferentes combinações de substratos

Neste capítulo analisam-se segundo o modelo trapezoidal as distribuições de tensões de arrancamento e de corte ao longo do comprimento de sobreposição normalizado (x/L), para juntas de sobreposição simples com diferentes combinações de substratos. A Figura 8.57 e a Figura 8.58 mostram as mesmas distribuições de tensões para juntas com substratos idênticos (Tabela 8.1). A Figura 8.59 e a Figura 8.60 representam as distribuições de tensões de arrancamento e de corte, respectivamente, para as juntas combinando substratos de polietileno e de outros materiais (Tabela 8.1). Em todos os casos o substrato de PE é o substrato superior da junta, tal como mostra a Figura 8.3. Também neste caso as tensões de arrancamento e de corte são normalizadas por $\tau_{\text{méd}}$, a tensão de corte média ao longo de x/L para cada configuração de junta. As conclusões tiradas deste capítulo serão utilizadas para justificar posteriormente o comportamento mecânico das juntas.

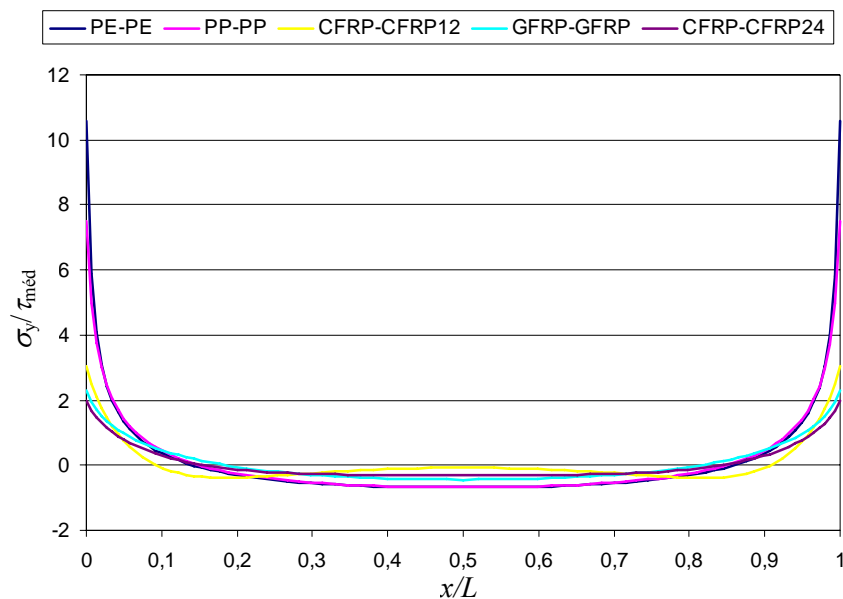


Figura 8.57 – Tensões de arrancamento obtidas em juntas com aderentes do mesmo material.

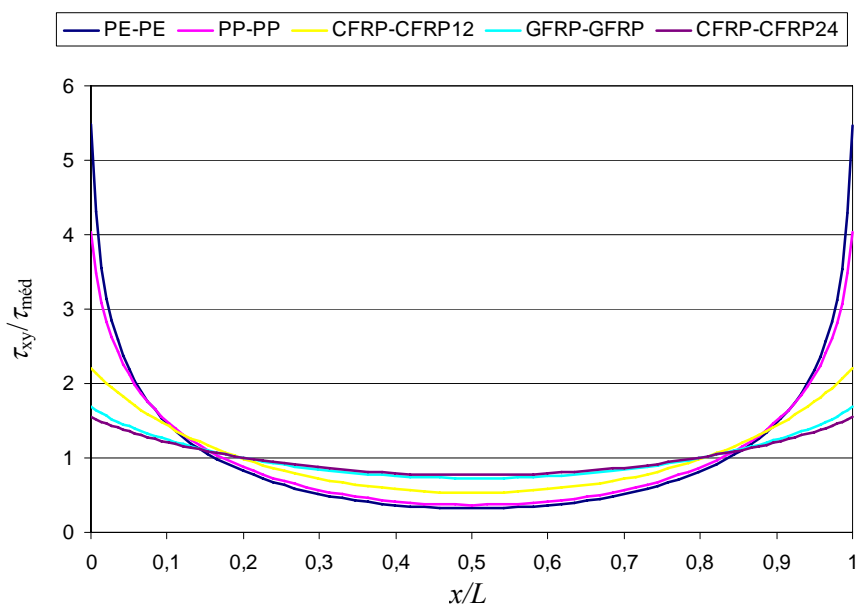


Figura 8.58 – Tensões de corte obtidas em juntas com aderentes do mesmo material.

Analisando a Figura 8.57 e a Figura 8.58 observam-se perfis típicos para estas juntas, independentemente do material dos substratos [167, 175, 263, 264]. De facto, as tensões de arrancamento são aproximadamente nulas na região interior da sobreposição, apresentando picos significativos nas respectivas extremidades. Também foram observados picos de tensões de corte nas extremidades da sobreposição. Ambas as distribuições de tensões apresentam uma tendência similar, tendo sido observados os maiores gradientes de tensões para as juntas de PE e PP. Este comportamento é justificado pela maior flexibilidade e correspondente rotação destas juntas na zona de sobreposição [183]. Para as juntas CFRP12,

os picos de tensões nas extremidades de sobreposição são ligeiramente inferiores. As distribuições de tensões mais uniformes, especialmente no que diz respeito às tensões de corte, foram obtidas para as juntas de GFRP e CFRP24, que correspondem às juntas com maior rigidez. Estes resultados apontam para uma tendência de resistência crescente de juntas pela ordem mencionada acima, devido à gradual diminuição das tensões de arrancamento e de corte nas extremidades da sobreposição, que representam as localizações de iniciação do dano nestas juntas [265, 266].

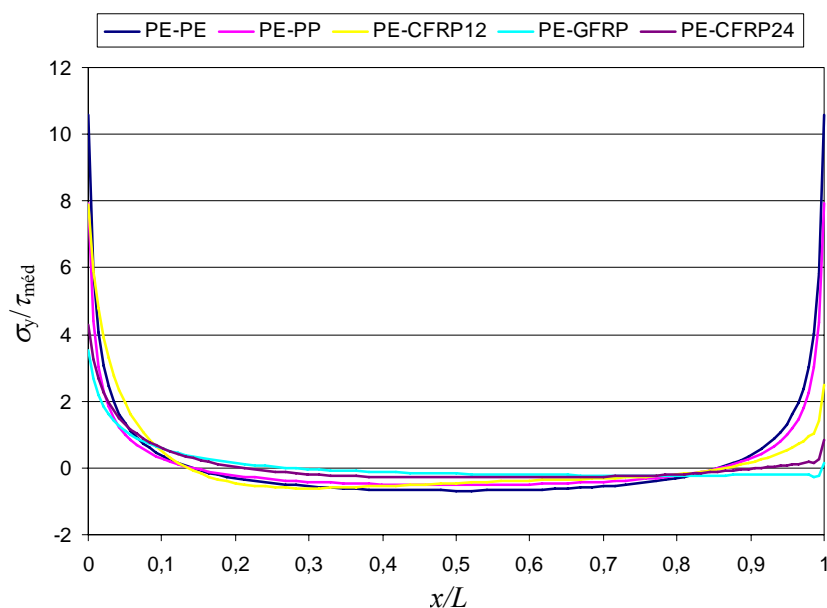


Figura 8.59 – Tensões de arrancamento obtidas em juntas com polietileno e outros materiais.

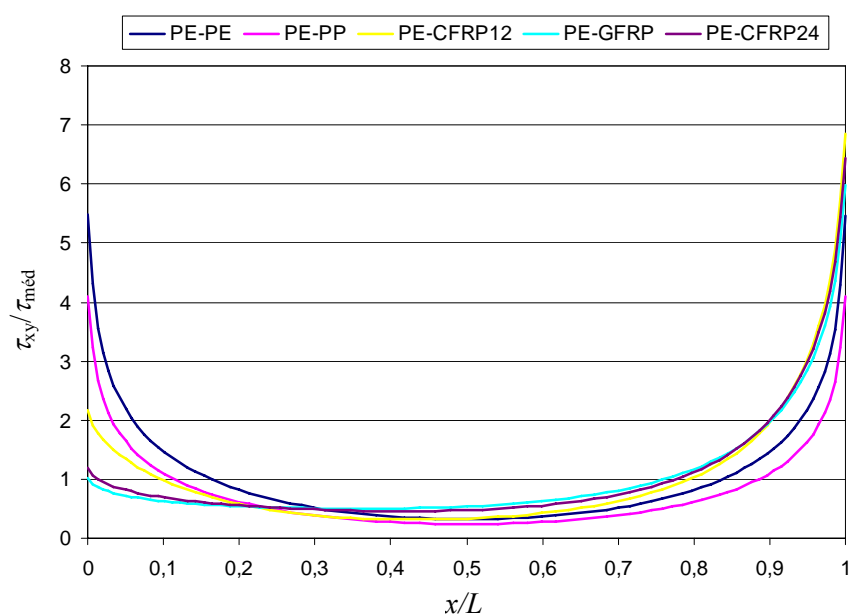


Figura 8.60 – Tensões de corte obtidas em juntas com polietileno e outros materiais.

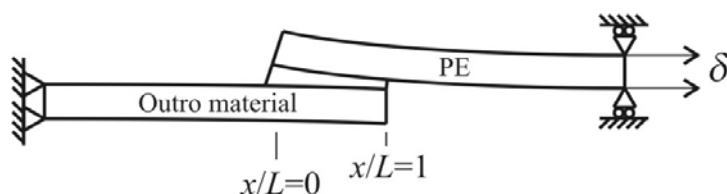


Figura 8.61 – Representação esquemática da deformação transversal da JSS de PE com outros materiais.

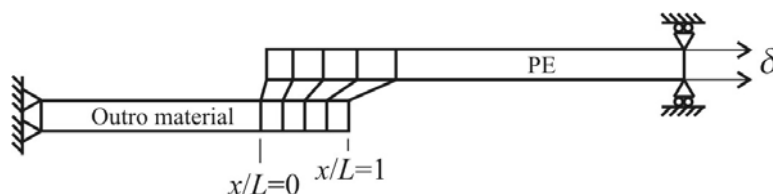


Figura 8.62 – Representação esquemática da deformação longitudinal da JSS de PE com outros materiais.

A Figura 8.59 e a Figura 8.60 mostram que nestas condições, onde os substratos de PE apresentam sempre uma rigidez inferior, se observa que tanto as tensões de arrancamento como as tensões de corte apresentam picos com uma magnitude inferior numa das extremidades da sobreposição. De facto, as tensões de arrancamento apresentam picos de magnitude mais reduzida na extremidade da sobreposição localizada em $x/L=1$, já que esta região corresponde à extremidade do aderente mais rígido, onde as deformações transversais são menores (Figura 8.61). Consequentemente, a menor flexão nesta região reduz as tensões de arrancamento [183]. Por outro lado, as tensões de corte apresentam picos de magnitude inferior na extremidade oposta ($x/L=0$), devido à deformação longitudinal crescente do aderente de PE, de $x/L=0$ até $x/L=1$ (Figura 8.62) [183]. Em ambas as distribuições de tensões, a diminuição gradual da rigidez do aderente inferior diminui progressivamente os picos de tensões nas regiões mencionadas.

8.3.14 Conclusões

Os dois modelos de dano apresentam resultados idênticos em termos de distribuição de tensões nas juntas. O modelo triangular permite analisar os gradientes de tensões ao longo da espessura do adesivo. Este modelo permite simular a rotura em diferentes planos ao longo da espessura do adesivo, incluindo as interfaces com os substratos. Com o modelo trapezoidal, a camada de adesivo é modelada exclusivamente com os elementos finitos de interface, uma vez que estas leis simulam tanto o comportamento elástico do adesivo como a sua plasticidade até à rotura. Para a simulação numérica da rotura das juntas utilizou-se apenas o modelo trapezoidal que, além de ser mais adequado ao adesivo dúctil utilizado [176, 252, 253], apresenta características mais favoráveis em termos de esforço computacional. De facto, elimina-se a distorção dos elementos sólidos do adesivo utilizados para o modelo triangular.

Capítulo 9

JUNTAS DE SOBREPOSIÇÃO SIMPLES COM SUBSTRATOS DE PE E PP E ADESIVO EPÓXIDO

9.1 Introdução

Como já foi referido, um dos objectivos iniciais deste trabalho consistiu na análise da resistência mecânica de juntas de PE e PP com um adesivo epóxico de alta resistência. O adesivo utilizado foi o Araldite[®] 420 A/B da Huntsmann[®], cujas características já foram apresentadas no Capítulo 7. A ligação destes materiais com o adesivo referido e sem qualquer preparação superficial dos substratos foi, como seria de esperar, extremamente fraca, ocorrendo sempre uma rotura adesiva na interface adesivo/substrato. Na tentativa de melhorar a resistência mecânica desta ligação adesiva, submeteram-se os substratos a dois pré-tratamentos superficiais: abrasão manual e aplicação, por projecção catódica (*sputtering*), de um revestimento de titânio. Seleccionou-se como material de revestimento o titânio porque os parâmetros para a sua deposição por *sputtering* são relativamente bem conhecidos e, não menos importante, porque é um material relativamente fácil de ligar com o adesivo epóxico seleccionado. O revestimento foi aplicado pelo processo anteriormente referido porque este permite a deposição a temperaturas baixas, o que é extremamente favorável para a deposição sobre substratos poliméricos. Além disso, este método permite limpar ou “atacar” as superfícies por plasma e realizar logo de seguida a deposição do filme sobre o substrato, sem que entre as duas fases ocorra contaminação das superfícies, melhorando a adesão entre o revestimento e a superfície do substrato. De facto, conseguindo-se uma boa adesão entre o revestimento de Ti e os substratos de PE e PP, a resistência mecânica da ligação adesiva, utilizando o adesivo epóxico seleccionado, é melhorada.

9.2 Substratos

Os substratos de PE e PP foram cortados de placas com aproximadamente 3 mm de espessura. O corte foi realizado através de uma guilhotina mecânica, sendo as dimensões finais (largura e comprimento) obtidas posteriormente por fresagem. Estas operações foram realizadas a seco e com as máquinas devidamente limpas e desengorduradas. As dimensões finais dos substratos previamente revestidos foram 120×20×3 (em mm), enquanto que os substratos não revestidos foram fabricados com uma largura de 25 mm.

9.3 Preparação das superfícies

9.3.1 Abrasão manual

Testaram-se juntas cujas superfícies de ligação foram submetidas a um processo de abrasão manual, utilizando lixas de carboneto de silício com granulometria 320, sendo esta operação realizada na direcção transversal do substrato, como mostra a Figura 9.1. Observou-se que as duas superfícies das placas de PE, ao contrário das superfícies do PP, apresentavam topografias bastante distintas. De facto, uma das superfícies exibia um aspecto visivelmente mais rugoso e baço. A influência da superfície utilizada na resistência da ligação adesiva também foi analisada experimentalmente. As diferentes preparações superficiais e respectivas designações estão indicadas na Tabela 9.1. As superfícies sujeitas à lixagem foram limpas com isopropanol antes e após a realização desta operação.

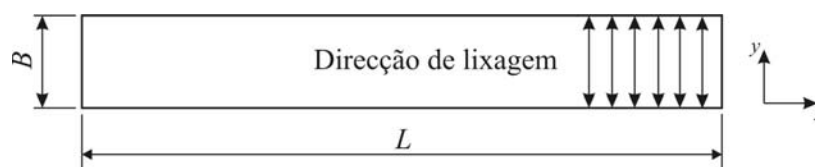


Figura 9.1 – Direcção de lixagem das superfícies dos substratos.

Tabela 9.1 – Diferentes preparações superficiais e respectivas designações.

	Polietileno	Polipropileno
Preparação superficial	Superfície lisa sem lixagem: PE _{SL/SL}	Superfície sem lixagem: PP _{SL}
	Superfície rugosa sem lixagem: PE _{SR/SL}	Superfície com lixagem (lixa 320): PP _{CL}
	Superfície lisa com lixagem (lixa 320): PE _{SL/CL}	

Para as superfícies submetidas à operação de lixagem, a medição da rugosidade foi efectuada perpendicularmente à direcção desta, ou seja, o apalpador do rugosímetro deslocou-se segundo a direcção longitudinal do substrato (eixo x apresentado na Figura 9.1). Para as superfícies não submetidas ao processo de lixagem mediu-se a rugosidade segundo diferentes direcções. Contudo, para esta última situação, verificou-se que os valores dos diferentes parâmetros de rugosidade não variavam em função da direcção em que eram avaliados permitindo, assim, constatar que estas superfícies apresentavam uma topografia bastante homogénea. A Figura 9.2 mostra o rugosímetro utilizado para avaliar a rugosidade superficial dos substratos. A medição da rugosidade foi realizada em 50% dos substratos utilizados e para cada superfície e direcção foram efectuadas cinco medições. A Tabela 9.2 apresenta os valores médios da rugosidade R_a obtidos nas diversas superfícies consideradas e o respectivo desvio padrão. A partir desta tabela pode-se constatar que a rugosidade R_a das superfícies de PE e PP submetidas à lixagem é aproximadamente $0,86 \mu\text{m}$, enquanto que para as superfícies

sem lixagem o valor de R_a é bastante inferior ($0,140 \mu\text{m}$ para a superfície lisa do PE, $2,634 \mu\text{m}$ para a sua superfície rugosa e $0,067 \mu\text{m}$ para o PP). A Figura 9.3 mostra imagens características destes três estados superficiais. As imagens a) e c) da Figura 9.3 foram obtidas por microscopia electrónica de varrimento enquanto que a imagem b) foi obtida por microscopia óptica. A Figura 9.4 mostra os perfis de rugosidade (perfis R) característicos destas superfícies.



Figura 9.2 – Rugosímetro utilizado para avaliar a rugosidade das superfícies dos substratos.

Tabela 9.2 – Rugosidade média (R_a) dos substratos com e sem lixagem.

		Polietileno			Polipropileno	
		Superfície lisa Sem lixagem ($PE_{SL/SL}$)	Superfície rugosa Sem lixagem ($PE_{SR/SL}$)	Superfície lisa Lixa 320 ($PE_{SL/CL}$)	Sem lixagem (PP_{SL})	Lixa 320 (PP_{CL})
R_a	Média	0,140	2,634	0,868	0,067	0,859
(μm)	Desvio padrão	0,015	0,179	0,099	0,011	0,052

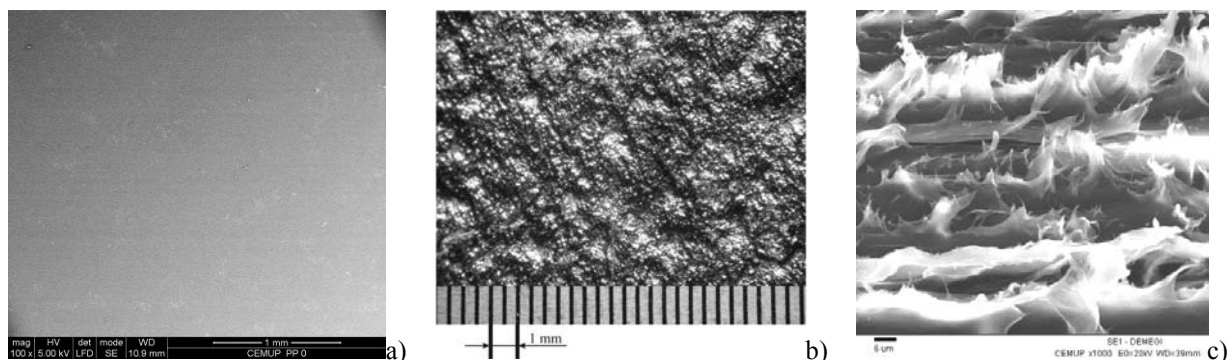


Figura 9.3 – Superfície do PE: a) superfície originalmente lisa sem lixagem; b) superfície originalmente rugosa sem lixagem; c) superfície originalmente lisa após lixagem.

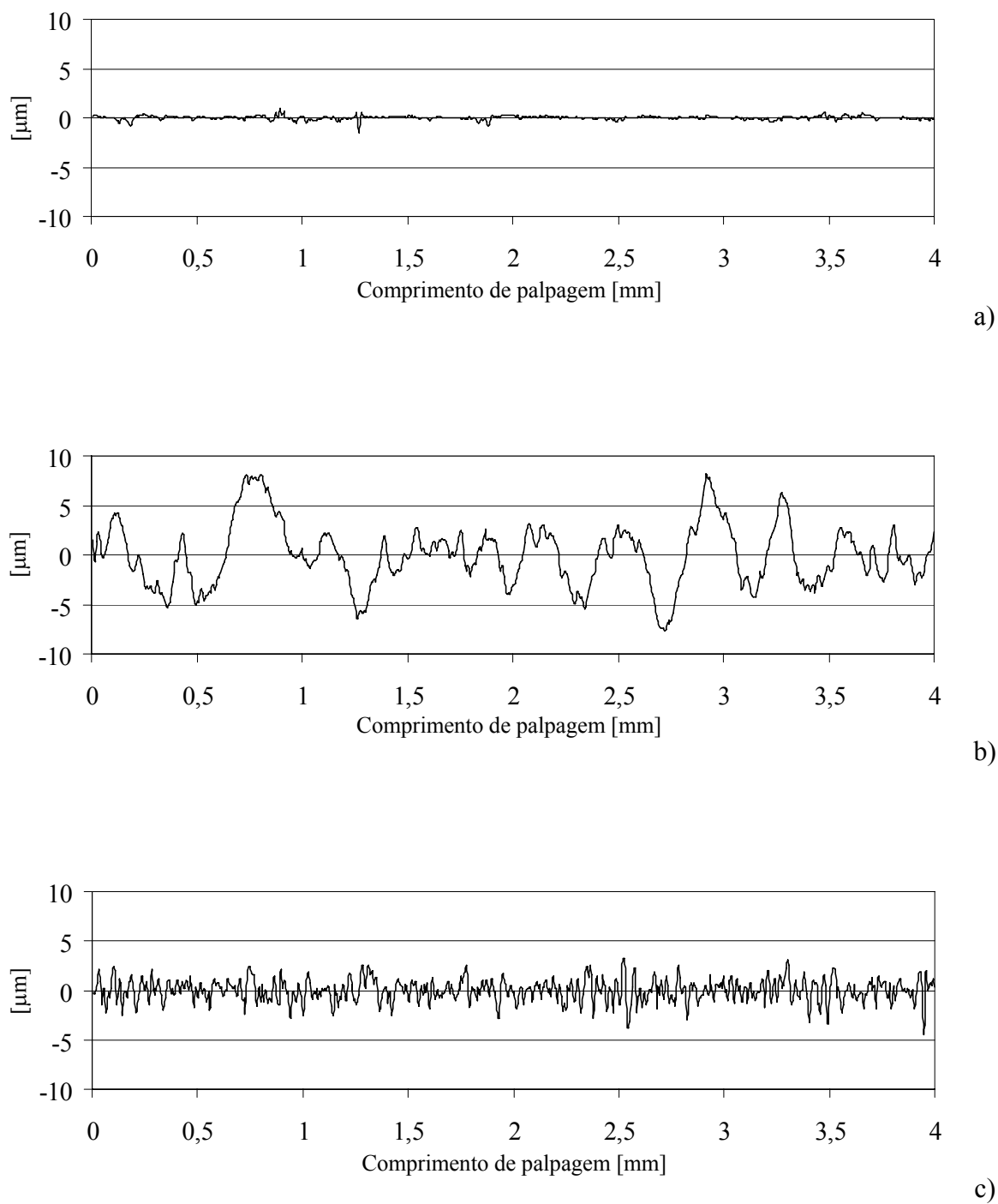


Figura 9.4 – Perfis de rugosidade (R) característicos dos substratos de PE.

a) Superfície originalmente lisa sem lixagem: $PE_{SL/SL}$.

b) Superfície originalmente rugosa sem lixagem: $PE_{SR/SL}$.

c) Superfície originalmente lisa após lixagem (lixa 320): $PE_{SL/CL}$.

9.3.2 Revestimento das superfícies com titânio

Os revestimentos de Ti foram depositados nos substratos de PE e PP por projecção catódica (*sputtering*). Os primeiros revestimentos, que permitiram afinar as condições de deposição, foram realizados no laboratório de Física do ISEP utilizando o sistema de deposição Edwards ESM 100 r.f. magnetron *sputter* (Figura 9.5). Nesta fase foram realizados revestimentos sobre substratos quadrangulares com 10 mm de lado e espessura de 3 mm. Os revestimentos foram depositados utilizando um alvo de titânio (99,6% de pureza) com um diâmetro de 80 mm e 5 mm de espessura (Figura 9.6). O gás utilizado no processo foi o árgon a uma pressão de $5,0 \times 10^{-3}$ mbar. Foram realizados revestimentos para diferentes condições de deposição (potência, distância alvo/substrato, tempo de deposição). A adesão entre o material depositado e a superfície do substrato foi avaliada por ensaios de tracção das amostras revestidas, como mostra a Figura 9.7. Para a realização destes ensaios colou-se um pino de aço em cada uma das superfícies revestidas da amostra com o adesivo araldite[®] 420 A/B. Os pinos foram colados de forma a ficarem devidamente alinhados e, após a cura do adesivo, foram submetidos a um esforço de tracção. Tratou-se de um ensaio idêntico ao preconizado pela norma ASTM D4541 (*Pull-off adhesion testing*) [267]. Com este tipo de ensaio foi possível verificar quais as condições de deposição (tempo de deposição, distância alvo/substrato, potência) que promoveram maiores forças de adesão permitindo, assim, prosseguir para o revestimento de substratos de juntas adesivas.



Figura 9.5 – Sistema de deposição Edwards ESM 100 r.f. magnetron sputter.



Figura 9.6 – Alvo de Ti.

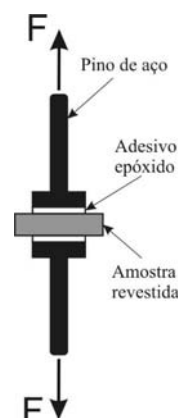


Figura 9.7 – Avaliação da adesão do revestimento aos substratos.

Contudo, deve ser mencionado que o revestimento dos substratos posteriormente utilizados para fabricar juntas adesivas foi realizado no Grupo de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, utilizando um sistema bastante idêntico ao existente no ISEP. Decidiu-se realizar os revestimentos neste equipamento devido às maiores dimensões da sua câmara de deposição, permitindo também imprimir um movimento de rotação aos substratos e fazer a sua polarização. Além disso, permitiu realizar uma limpeza prévia das superfícies dos substratos através do bombardeamento das superfícies por um gás ionizado.

Os revestimentos realizados na Universidade de Coimbra foram depositados utilizando um alvo de titânio com um diâmetro de 100 mm e 5 mm de espessura. O gás utilizado no processo foi o árgon a uma pressão de $5,0 \times 10^{-3}$ mbar. A distância entre o alvo e os substratos foi de 60 mm. As restantes condições de deposição são apresentadas na Tabela 9.3. Refira-se estas condições foram seleccionadas através da análise dos resultados preliminares obtidos com os revestimentos realizados no ISEP.

Tabela 9.3 – Condições de deposição do revestimento de Ti.

Tempo/ Polarização	Operação	ALVO			SUBSTRATOS				
		Potência [W]	Pressão [Pa]	Tempo [s]	Potência [W]	Pressão [Pa]	Tempo [s]	Rotação	DC [V]
15 min (0V)	Limpeza	250	0,7	600	250	0,7	600	sim	-797
	Deposição	250	0,7	900	-----	-----	-----	sim	0
25 min (0V)	Limpeza	250	0,7	600	250	0,7	600	sim	-820
	Deposição	250	0,7	1500	-----	-----	-----	sim	0
25 min (-50V)	Limpeza	250	0,7	600	250	0,7	600	sim	-805
	Deposição	250	0,7	1500	-----	-----	-----	sim	-50
25 min (-100V)	Limpeza	250	0,7	600	250	0,7	600	sim	-830
	Deposição	250	0,7	1500	-----	-----	-----	sim	-100
40 min (0V)	Limpeza	250	0,7	600	250	0,7	600	sim	-830
	Deposição	250	0,7	2400	-----	-----	-----	sim	0

Da tabela anterior podemos verificar que foram utilizados diferentes tempos de deposição sem polarização dos substratos (15, 25 e 40 minutos). Para um tempo de deposição de 25 minutos realizaram-se ainda deposições com polarização dos substratos (-50 e -100 V). Nesta fase todas as deposições foram realizadas com uma potência de 250 W, pressão de 0,7 Pa e um tempo de limpeza do alvo e dos substratos de 10 minutos. Durante todo o processo de deposição os substratos estiveram animados de rotação (as superfícies dos substratos são bombardeadas por partículas provenientes do alvo quando passam por baixo deste).

A Figura 9.8 mostra o aspecto de uma superfície de um substrato de PE após o revestimento. A rugosidade destas superfícies foi avaliada e os valores obtidos para o parâmetro Ra são apresentados na Tabela 9.4.



Figura 9.8 – Aspecto da superfície de um substrato de PE após revestimento com Ti.

Tabela 9.4 – Rugosidade média (Ra) dos substratos após revestimento a Ti.

Substrato		Polietileno	Polipropileno
Ra (μm)	Média	0,145	0,074
	Desvio padrão	0,010	0,011

Comparando os valores de Ra após revestimento, apresentados na tabela anterior, com os valores de Ra das superfícies de PE e PP sem revestimento e sem lixagem, indicados na Tabela 9.2, pode-se verificar que o revestimento praticamente não alterou a rugosidade dos substratos.

A espessura do revestimento depositado foi avaliado através de um perfilômetro e, como seria de esperar, o seu valor aumenta com o aumento do tempo de deposição (Tabela 9.5).

Tabela 9.5 – Espessura do revestimento de Ti em função do tempo de deposição e polarização.

Tempo de deposição / Polarização dos substratos	Espessura [μm]
15 minutos / 0 V	0,15
25 minutos / 0 V	0,25
25 minutos / -50 V	0,25
25 minutos / -100 V	0,20
40 minutos / 0V	0,40

Da tabela anterior verifica-se que a espessura do revestimento variou entre 0,15 e 0,40 μm , para 15 e 40 minutos de deposição, respectivamente. A polarização do substrato produz, para

o mesmo tempo de deposição, filmes mais finos porque neste caso as partículas de dimensões atómicas projectadas do alvo vão depositar-se mais violentamente sobre o substrato, ou sobre outras partículas anteriormente projectadas, permitindo assim uma melhor compactação das partículas já depositadas. Além disso, na deposição com polarização dos substratos, a superfície destes é bombardeada com iões de árgon, promovendo a compactação do revestimento depositado.

9.4 Fabrico das juntas e condições de ensaio

A geometria e dimensões das juntas de sobreposição simples (JSS's) utilizadas nestes ensaios estão apresentadas na Figura 9.9. A largura (B) das juntas com substratos preparados por abrasão foi de 25 mm, enquanto que nas juntas submetidas ao revestimento foi de 20 mm. Estas juntas, com 20 mm de comprimento de sobreposição (l_s), foram coladas com o adesivo epóxico Araldite® 420 A/B que foi aplicado num dos substratos que compõe a junta. Antes da aplicação do adesivo as superfícies foram desengorduradas com isopropanol.

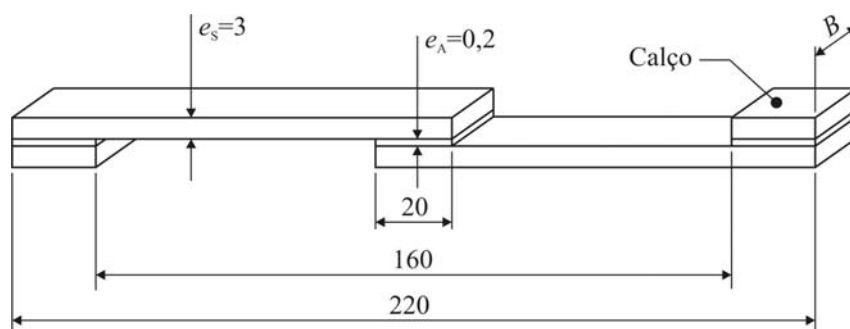


Figura 9.9 – Geometria e dimensões (em mm) das JSS's coladas com o adesivo Araldite® 420 A/B.

Para garantir o correcto alinhamento dos substratos, bem como os valores de l_s e e_A , desenvolveu-se e fabricou-se a ferramenta apresentada na Figura 9.10. Esta ferramenta permite fabricar dez juntas, garantido o seu alinhamento durante o processo de cura do adesivo e a obtenção dos valores pretendidos de l_s e e_A . Os desenhos de fabrico desta ferramenta encontram-se no Anexo 7.

A espessura do adesivo foi controlada através de uma película de Teflon® com uma espessura de 0,2 mm (Figura 9.11). A cura ocorreu à temperatura ambiente. Após a cura do adesivo foram colados calços nas extremidades da junta (Figura 9.9) para diminuir o seu desalinhamento durante a realização do ensaio. A espessura do adesivo, após o processo de cura, foi medida em todas as juntas com um micrómetro digital na zona de sobreposição em cinco pontos distintos, como pode ser observado na Figura 9.12. O valor da espessura foi calculado a partir da média das cinco medições anteriormente referidas subtraindo a espessura dos dois aderentes, medida previamente. Obtiveram-se valores de e_A muito próximos dos 0,2 mm. A Figura 9.13 apresenta uma imagem obtida por microscopia óptica de transmissão de

uma secção intermédia de uma junta colada na zona de sobreposição, com adesivo epóxico e substratos de PE revestidos com um filme de Ti. Nesta imagem estão indicados os filmes de revestimento e a espessura do adesivo.

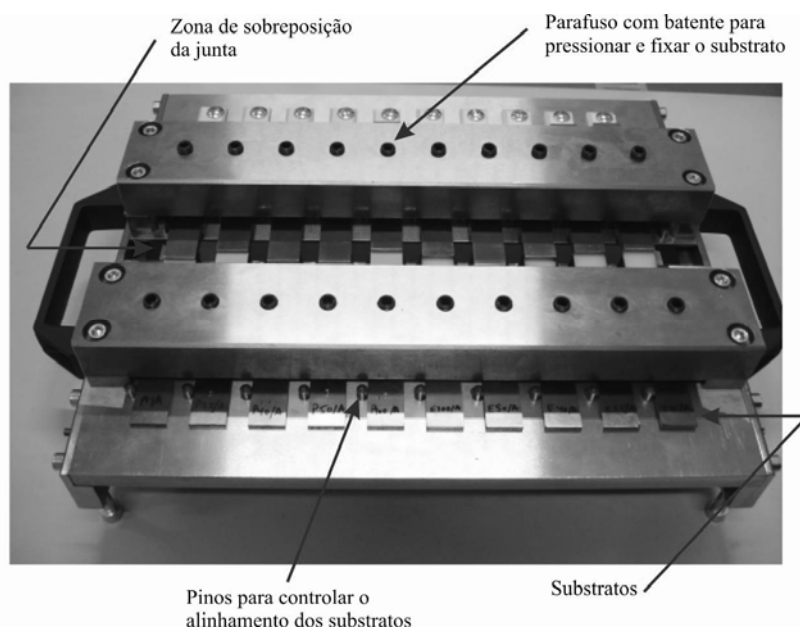


Figura 9.10 – Ferramenta para posicionar os substratos das JSS's durante a colagem e cura do adesivo.

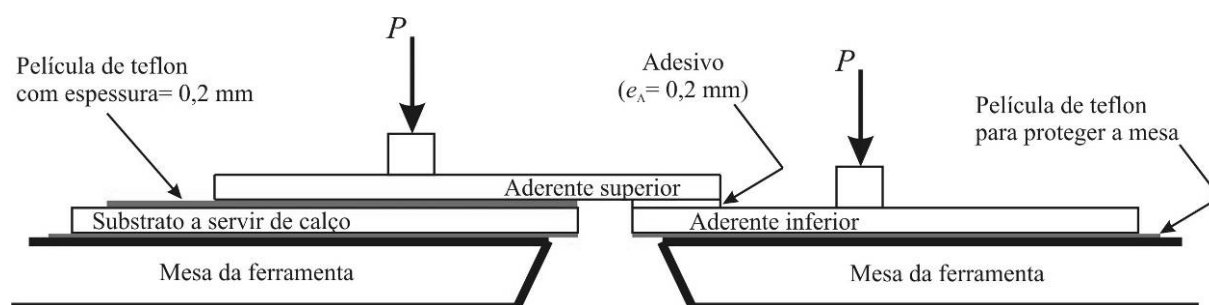


Figura 9.11 – Representação esquemática da colagem de JSS's.

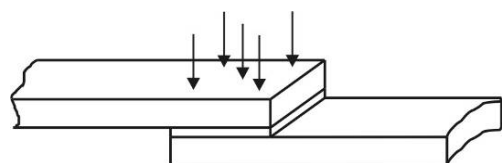


Figura 9.12 – Pontos de medição da zona de sobreposição da junta.

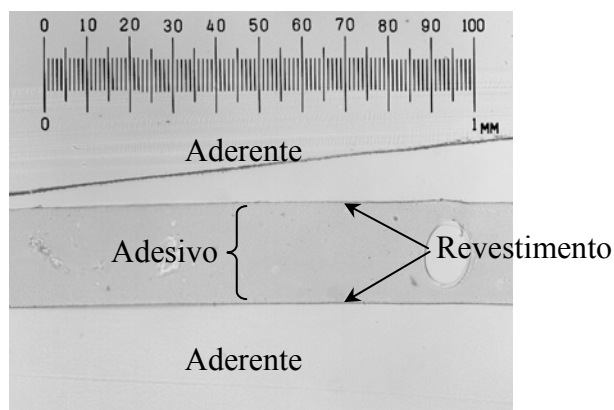


Figura 9.13 – Imagem obtida por microscopia óptica de transmissão de uma junta de PE: adesivo epóxico e substratos revestidos a titânio.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente numa máquina universal de ensaios Instron® modelo 4208 usando, salvo indicação em contrário, uma velocidade de 0,5 mm/min. A tensão de corte foi calculada através do quociente entre a força máxima e a área da zona de sobreposição. Foram realizados cinco ensaios para cada condição (Tabela 9.1), excepto para as juntas com substratos revestidos em que foram realizados apenas três ensaios para cada condição de deposição.

9.5 Resultados

A partir do gráfico da Figura 9.14 pode-se observar que as juntas de PE, em que a colagem foi realizada utilizando as superfícies lisas sem lixagem ($PE_{SL/SL}$), são as que apresentam menor resistência ao corte (0,226 MPa). A colagem utilizando as superfícies originalmente mais rugosas ($PE_{SR/SL}$), mas sem lixagem, aumentou muito ligeiramente a resistência da junta (0,257 MPa). Ou seja, as juntas com substratos não submetidos a lixagem, embora com rugosidades bastante diferentes, apresentaram uma resistência ao corte bastante idêntica. De facto, a maior rugosidade dos substratos $PE_{SR/SL}$ (2,634 μm de Ra) não promoveu um aumento evidente da resistência ao corte porque, provavelmente, a limpeza com isopropanol a que estes substratos foram submetidos não foi capaz de remover possíveis contaminantes ou outras substâncias existentes na superfície.

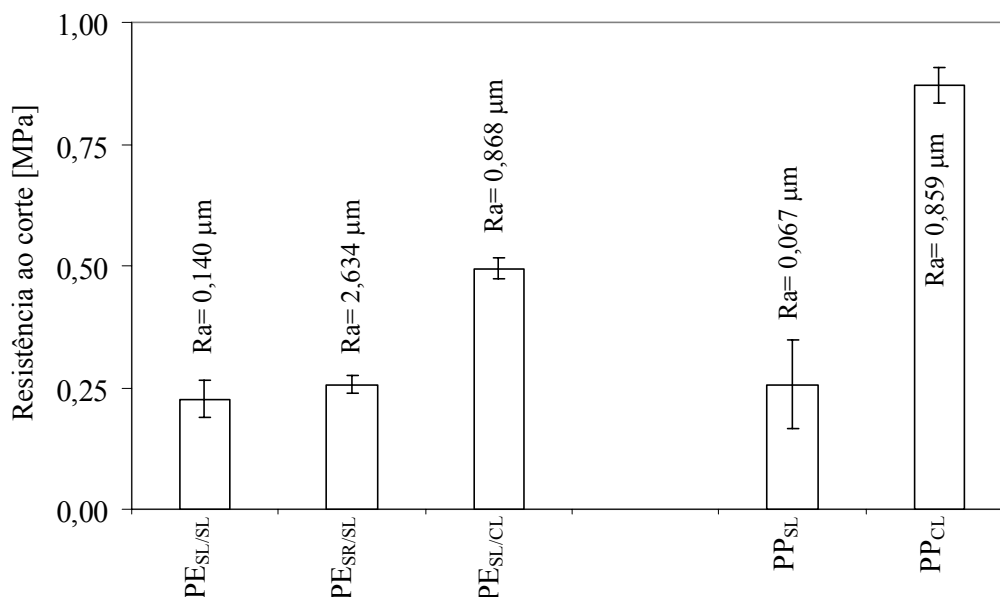


Figura 9.14 – Resistência ao corte em função do acabamento superficial dos substratos.

A partir do gráfico da figura anterior podemos ainda constatar que a lixagem das superfícies dos substratos de PE ($PE_{SL/CL}$) permitiu duplicar a resistência ao corte da junta (0,494 MPa). Para as juntas de PP também se verificou que a lixagem das superfícies dos substratos

permitiu aumentar a resistência ao corte da junta, de 0,256 MPa para 0,870 MPa. O aumento da resistência ao corte, promovido pela lixagem das superfícies dos substratos, deveu-se ao incremento do fenómeno de ancoragem do adesivo nos vales da rugosidade induzida pela lixagem e à remoção de possíveis contaminantes existentes na superfície do material.

Contudo, a partir dos resultados apresentados anteriormente pode concluir-se que a resistência ao corte das juntas, mesmo utilizando substratos sujeitos a lixagem, apresentaram valores bastante baixos. Em todas as situações anteriores a rotura foi adesiva, tal como se pode observar na Figura 9.15.

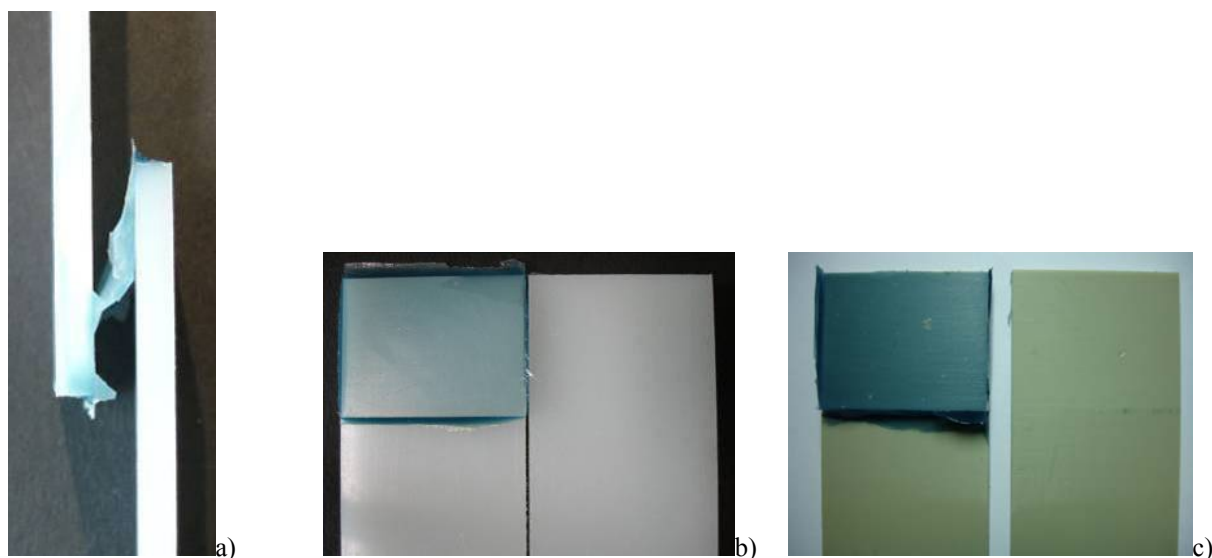


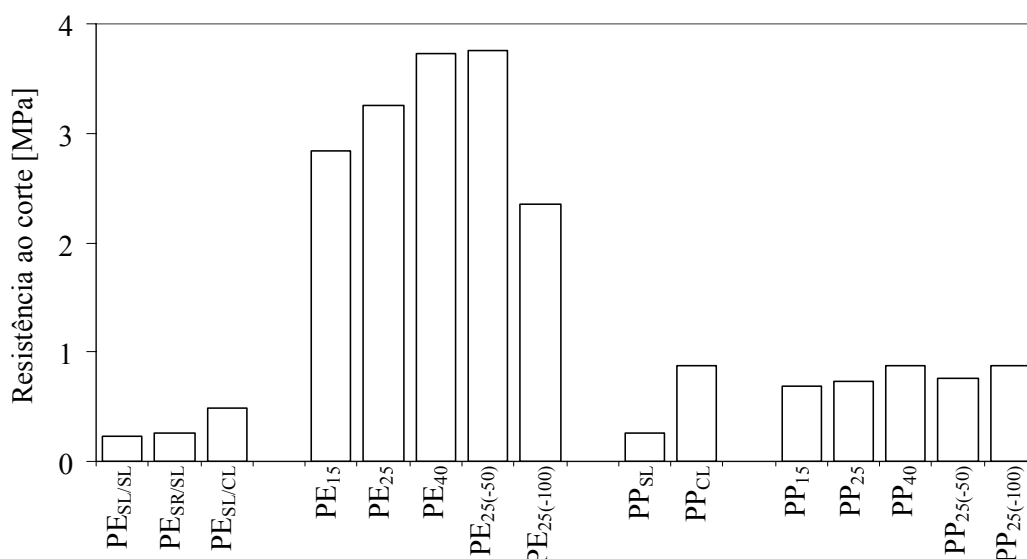
Figura 9.15 – Rotura de juntas de PE e PP: propagação da rotura (a); superfície de rotura de uma junta PE_{SL/SL} (b) e superfície de rotura de uma junta PP_{CL} (c).

Com o objectivo de melhorar a resistência ao corte deste tipo de juntas, com substratos de PE ou PP colados com um adesivo epóxico, procedemos ao revestimento, com titânio, dos substratos nas zonas de colagem. As condições de deposição já foram apresentadas na página 138. Contudo, convém lembrar que as deposições foram realizadas para diferentes tempos de deposição (15, 25 e 40 minutos) e sem polarização dos substratos. Foram também realizados revestimentos com polarização dos substratos (-50 e -100 V) para um tempo de deposição de 25 minutos. A designação das diferentes juntas com substratos revestidos encontra-se na Tabela 9.6. Os resultados obtidos para as juntas com substratos previamente revestidos com Ti são apresentados na Figura 9.16.

O gráfico da Figura 9.16 inclui os resultados obtidos sem revestimento dos substratos, já apresentados na Figura 9.14, para facilitar a análise do efeito do revestimento na resistência ao corte das JSS's.

Tabela 9.6 – Designação das juntas com substratos previamente revestidos com Ti.

PE ₁₅ ou PP ₁₅ : juntas de PE ou de PP com ambos os substratos revestidos com um filme de Ti; tempo de deposição: 15 minutos e sem polarização dos substratos
PE ₂₅ ou PP ₂₅ : juntas de PE ou de PP com ambos os substratos revestidos com um filme de Ti; tempo de deposição: 25 minutos e sem polarização dos substratos
PE ₄₀ ou PP ₄₀ : juntas de PE ou de PP com ambos os substratos revestidos com um filme de Ti; tempo de deposição: 40 minutos e sem polarização dos substratos
PE ₂₅₍₋₅₀₎ ou PP ₂₅₍₋₅₀₎ : juntas de PE ou de PP com ambos os substratos revestidos com um filme de Ti; tempo de deposição: 25 minutos e com polarização dos substratos (-50 V)
PE ₂₅₍₋₁₀₀₎ ou PP ₂₅₍₋₁₀₀₎ : juntas de PE ou de PP com ambos os substratos revestidos com um filme de Ti; tempo de deposição: 25 minutos e com polarização dos substratos (-100 V)

**Figura 9.16 – Resistência ao corte de juntas de PE e de PP: influência da preparação superficial por lixagem manual e por revestimento a titânio das superfícies de colagem.**

A partir dos resultados apresentados na figura anterior pode constatar-se que, para as juntas de PE, o revestimento prévio dos substratos com Ti permitiu aumentar consideravelmente a resistência ao corte da junta. Para as juntas PE₁₅, PE₂₅, PE₄₀ e PE₂₅₍₋₅₀₎ a falha das juntas ocorreu sempre por deformação do aderente, como mostra Figura 9.17. A diferença dos valores de resistência verificada entre as juntas anteriormente referidas deveu-se às diferentes velocidades de ensaio utilizadas. Caso contrário, seria de esperar valores idênticos de resistência. Para as juntas PE₂₅₍₋₁₀₀₎ a resistência da junta foi menor porque a rotura ocorreu pela interface adesivo/revestimento ou revestimento/substrato, tal como pode ser observado na Figura 9.18.

Ou seja, para as JSS's de PE com adesivo epóxico o revestimento prévio dos substratos permitiu passar de uma rotura totalmente adesiva (substratos não revestidos) para uma falha pelo aderente (substratos revestidos). No entanto, não foi possível concluir se as interfaces

revestimento/adesivo e revestimento/substrato apresentam propriedades mecânicas superiores às propriedades coesivas do adesivo.

Para as JSS's com aderentes de PP a aplicação do revestimento não permitiu melhorar a resistência da junta. De facto, a partir do gráfico anterior verifica-se que a resistência ao corte das JSS's com ou sem revestimento foi bastante idêntica. Nas juntas com os aderentes revestidos a rotura foi sempre adesiva (interface revestimento/substrato), tal como se observa na Figura 9.19. Ou seja, a adesão entre o revestimento de Ti e a superfície de PP foi bastante reduzida. Para este caso conclui-se que as condições de deposição do revestimento não foram as mais adequadas.



Figura 9.17 – JSS de PE com adesivo epóxico e substratos revestidos a Ti, após ensaio (PE₄₀).

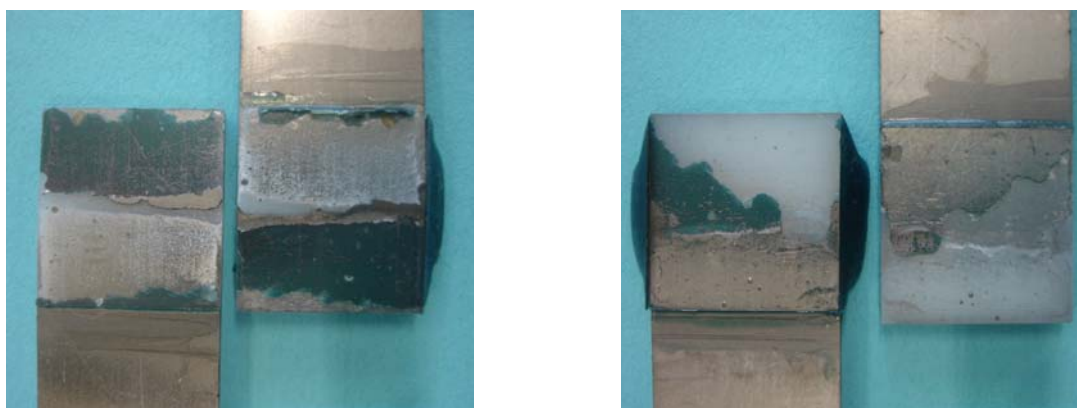


Figura 9.18 – Superfície de rotura de uma JSS de PE com adesivo epóxico e substratos revestidos a Ti (PE₂₅₍₋₁₀₀₎).

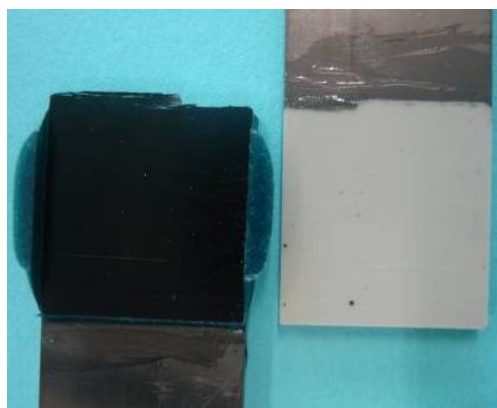


Figura 9.19 – Superfície de rotura de uma JSS de PP com adesivo epóxico e substratos revestidos a Ti (PP₂₅).

9.6 Conclusões

Neste estudo analisou-se a possibilidade de utilizar o revestimento prévio dos substratos para melhorar a resistência mecânica de juntas de sobreposição simples (JSS's) fabricadas com substratos de polietileno (PE) e polipropileno (PP), coladas com um adesivo epóxico comercial de alta resistência (Araldite[®] 420 A/B).

Inicialmente realizaram-se ensaios de JSS's sem revestimento prévio dos substratos mas sujeitos a diferentes preparações de superfície (com ou sem lixagem). Neste caso verificou-se que a lixagem melhorou a resistência ao corte das juntas mas, contudo, o seu valor continuou a ser muito baixo (0,494 MPa para juntas de PE e 0,870 MPa para juntas de PP). A rotura foi sempre adesiva (interface adesivo/substrato).

O estudo da utilização do revestimento prévio dos substratos, como processo de preparação das superfícies a ligar, começou pela selecção do material de revestimento (titânio – Ti) e da técnica de deposição (*sputtering*). De seguida foram realizados diversos revestimentos para definir os parâmetros de deposição (tempo, distância alvo/substrato e potência).

Com base nos resultados obtidos, podemos concluir que a nossa hipótese inicial, de que a deposição de um filme (neste caso de Ti) nas superfícies de PE pode melhorar a resistência mecânica da junta, é verdadeira. Contudo, para juntas com aderentes de PP o revestimento prévio com Ti não melhorou a resistência da junta. Neste caso será necessário experimentar outros parâmetros de deposição para tentar melhorar a adesão do revestimento ao substrato.

Conclui-se que a utilização da tecnologia dos revestimentos pode ser uma abordagem possível para melhorar a resistência das ligações adesivas. Contudo, o custo associado à aplicação do revestimento poderá limitar fortemente a sua utilização em aplicações correntes.

Os resultados obtidos foram bastante promissores devido à boa adesão do filme de Ti sobre substratos de PE. Contudo, após a realização deste estudo, constatou-se que a indústria lançara recentemente para o mercado adesivos especialmente desenvolvidos para colar materiais de baixa energia superficial, como as poliolefinas, sem exigirem especial preparação das superfícies. Nesse momento deparamo-nos com dois caminhos para o seguimento do trabalho:

- 1) aprofundar o revestimento do PE e do PP com filmes metálicos, não apenas para melhorar a ligação adesiva mas também para outros fins como, por exemplo, para aplicações biomédicas, para a indústria automóvel, para aumentar a resistência ao desgaste, etc.
- 2) estudar a ligação adesiva do PE e do PP utilizando os adesivos anunciados, pelos fabricantes, como capazes de colar materiais de baixa energia superficial sem preparação especial das superfícies.

Optou-se pela segunda via porque o tema principal deste trabalho estava focado nas ligações adesivas. Optar pelo primeiro caminho poderia conduzir o trabalho para os revestimentos, secundarizando o tema das ligações adesivas. Além disso, já tinha ficado demonstrado que a utilização do revestimento permite melhorar significativamente a resistência da junta, com substratos de PE colados com um adesivo epóxico, embora torne o processo de ligação mais lento, mais caro e com aplicação apenas em casos muito especiais.

De facto, a partir do momento em que se teve conhecimento destes adesivos estruturais, capazes de colar poliolefinas sem preparação especial das superfícies, a nossa atenção deixou de ser os revestimentos como solução para colar PE e PP, passando a ser a aplicabilidade destes adesivos, que se apresenta nos capítulos seguintes.

Capítulo 10

PROPRIEDADES DOS ADESIVOS ACRÍLICOS

10.1 Introdução

Um aspecto que adquire especial importância para a previsão da resistência mecânica de juntas adesivas, seja por métodos analíticos ou numéricos, é a determinação das propriedades do adesivo utilizado. De facto, é necessário o conhecimento das constantes elásticas, mas, como os adesivos estruturais são de uma forma geral dúcteis, é também necessário conhecer as suas leis plásticas. A caracterização de adesivos envolve a determinação de muitos parâmetros, de carácter elástico, plástico e de fractura, onde cada um destes campos envolve a realização de testes específicos para o efeito. É necessário ainda ter em mente que cada uma das propriedades referidas difere em função do modo de solicitação, i.e., modo I (tracção-compressão) ou modo II (corte), devendo na maioria dos casos ser utilizados testes diferentes para cada modo de solicitação. A caracterização mecânica dos adesivos comporta ensaios em provetes de adesivo maciço (provetes *bulk*) e em juntas coladas respeitando as normas existentes para o efeito. Neste trabalho, todas as metodologias de ensaio foram realizadas respeitando as práticas de fabrico e controlo preconizadas nas respectivas normas, para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

Neste capítulo são determinadas algumas propriedades dos adesivos acrílicos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030 por diferentes tipos de ensaio. Inicialmente foram efectuados ensaios à tracção de provetes em adesivo maciço, para determinar o módulo de Young e propriedades de resistência à tracção. Também se avaliou o comportamento destes dois adesivos ao corte, por ensaios Arcan, utilizando provetes em adesivo maciço, e por ensaios TAST (*Thick Adherend Shear Test*). Foi também determinada a taxa crítica de libertação de energia de deformação em modo puro I utilizando o ensaio *Double Cantilever Beam* (DCB). Finalmente, apresentam-se os valores da temperatura de transição vítrea para os dois adesivos, obtidos através de dois métodos distintos.

Os provetes de adesivo maciço, utilizados nos ensaios de tracção, Arcan e para a medição da T_g , foram obtidos pelo método de prensagem em placas [124]. Com este método, adaptado a qualquer tipo de adesivo, numa primeira fase são fabricadas placas de adesivo, que posteriormente serão maquinadas de modo a fabricar um provete com dimensões e geometria adequadas para um determinado ensaio. Este método, usado com sucesso por Chaves [20], da Silva et al. [268], e Costa et al. [269], será descrito nos sub-capítulos seguintes.

10.2 Ensaio de tracção

10.2.1 Introdução

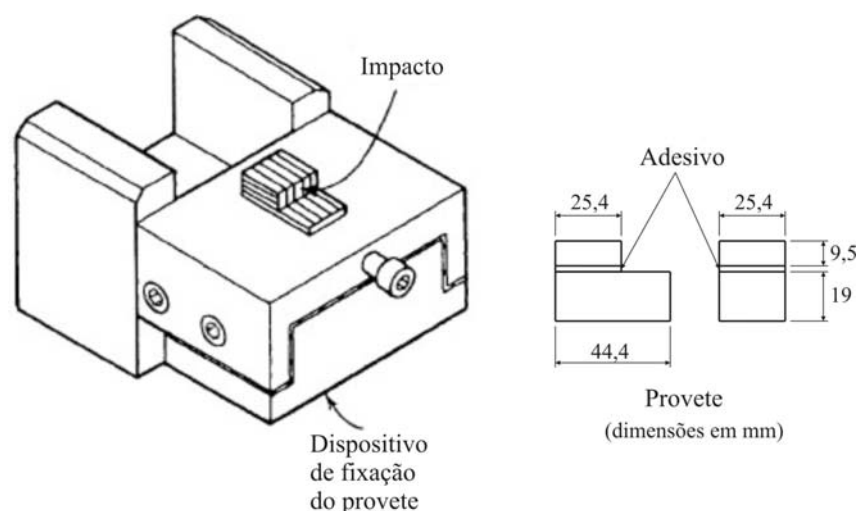
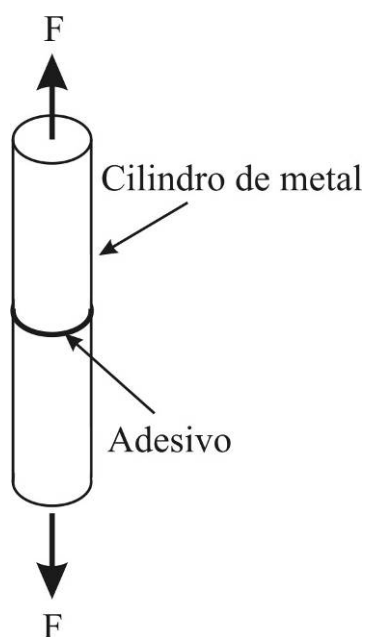
As propriedades à tracção são geralmente obtidas por ensaios utilizando provetes de adesivo maciço ou por ensaios de tracção em juntas topo a topo (*butt-joint*). A Tabela 10.1 apresenta uma lista de métodos de ensaios de ligações adesivas à tracção. Esta tabela não inclui apenas métodos de ensaio à tracção. Por exemplo, o ensaio *probe tack* usado para adesivos sensíveis à pressão também está na tabela. No método de ensaio apresentado na norma ASTM D950 a ligação adesiva é sujeita a forças de impacto, sendo o adesivo submetido essencialmente a esforços de corte (Figura 10.1).

Tabela 10.1 – Ensaio segundo as normas ASTM para determinar as propriedades à tracção e outras de adesivos ou de ligações adesivas.

Norma	Título	Observações
ASTM D897	<i>Standard Test Method for Tensile Properties of Adhesive Bonds</i>	Carregamento à tracção da ligação adesiva até à rotura. Método de ensaio principalmente comparativo. Tem aplicação no controlo da preparação das superfícies e durabilidade do adesivo. Pode ser utilizado para avaliar a adesão de um revestimento a uma superfície.
ASTM D950	<i>Standard Test Method for Impact Strength of Adhesive Bonds</i>	Determinação do nível da força de impacto, aplicada por um pêndulo, necessária para romper um provete de corte. Este método pode ser utilizado para comparar a sensibilidade de vários adesivos a carregamentos de impacto.
ASTM D1184	<i>Standard Test Method for Flexural Strength of Adhesive Bonded Laminated Assemblies</i>	Ensaio de flexão em três pontos para determinar a força necessária para provocar delaminação a um laminado.
ASTM D2095	<i>Standard Test Method for Tensile Strength of Adhesives by Means of Bar and Rod Specimens</i>	Este ensaio utiliza juntas topo a topo com substratos em barra (secção quadrada) ou cilíndricos colados pelas suas extremidades. As juntas são sujeitas à tracção até à rotura da ligação adesiva (Figura 10.2).
ASTM D2979	<i>Standard Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine</i>	Este ensaio foca a medição do tempo de ligação (<i>tack</i>) de adesivos. Utiliza uma sonda especial que é colada ao adesivo, sendo medida a força necessária para descolar a sonda.
ASTM D3121	<i>Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball</i>	Neste ensaio, a medição do tempo de ligação é efectuada por uma esfera de aço numa superfície inclinada, sendo o tempo de ligação medido pela distância que a esfera atinge após contacto com o adesivo.

Tabela 10.1– Ensaio segundo as normas ASTM para determinar as propriedades à tracção e outras de adesivos ou de ligações adesivas (continuação).

Norma	Título	Observações
ASTM D3808	<i>Standard Test Method for Qualitative Determination of Adhesion of Adhesives to Substrates by Spot Adhesion</i>	Este ensaio consiste num procedimento qualitativo simples para verificar de uma forma expedita se um dado adesivo é adequado para ligar um determinado material.
ASTM D4688	<i>Standard Test Method for Evaluating Structural Adhesives for Finger Joining Lumber</i>	Este ensaio foi concebido para avaliar adesivos para ligar madeira utilizada nas vigas laminadas coladas (<i>glulam</i>). Permite determinar a resistência à tracção de juntas sob diferentes condições.

**Figura 10.1 – Método de ensaio de ligações adesivas ao impacto segundo a norma ASTM D950.****Figura 10.2 – Esquema da junta topo a topo (substratos cilíndricos) segundo ASTM D2095.**

Neste trabalho, as propriedades de tracção foram determinadas por ensaios com provetes de adesivo maciço, de acordo com a norma EN ISO 527-2 [270]. Na utilização destes provetes para a determinação das propriedades dos adesivos, a maior dificuldade é a obtenção de provetes isentos de defeitos. De facto, nesta forma a probabilidade de inclusão de porosidades é muito superior ao adesivo em filme fino, o que costuma redundar em propriedades mecânicas inferiores [3]. Este ensaio consiste em solicitar segundo a direcção longitudinal um provete de adesivo maciço, usualmente em forma de “osso de cão”, até à rotura, sendo registada a curva tensão-deformação. Desta curva podem ser extraídos de forma quase imediata o módulo de elasticidade longitudinal (declive da curva no domínio linear-elástico), a tensão correspondente à transição elasto-plástica (considerando a força correspondente a essa transição), a tensão máxima (correspondente à força máxima sustentada pelo provete) e a deformação de rotura (deformação máxima sustentada pelo provete antes da rotura). A tensão é determinada pelo quociente entre a força em cada instante ao longo do ensaio pela área inicial da secção transversal do provete. Destes valores, apenas a determinação da transição elasto-plástica pode trazer algumas complicações, podendo haver a necessidade de considerar tensões convencionais obtidas para uma deformação residual permanente como, por exemplo, 0,2%. A medição das deformações pode ser efectuada por extensometria resistiva convencional ou por métodos ópticos sem contacto com o provete [3]. Nos ensaios de tracção realizados utilizou-se um extensómetro resistivo para avaliar as deformações, embora seja mais aconselhada a utilização de métodos ópticos, porque não interferem com o provete.

10.2.2 Provetes

Os adesivos acrílicos foram caracterizados à tracção utilizando provetes de adesivo maciço, cujas dimensões finais foram obtidas por maquinagem de placas de adesivo previamente elaboradas segundo o procedimento apresentado por Filipe Chaves [20].

Para a fabricação das placas de adesivo utilizou-se um molde de aço e um quadro de silicone, com a espessura que se pretende para o provete. A Figura 10.3 mostra o molde desmontado, enquanto que na Figura 10.4 ilustra-se o molde montado mas sem a tampa e com o quadro de silicone colocado no seu interior. Este molde foi projectado por Costa et al. [269] segundo a norma NF T 76-142 [271], embora tenham sido introduzidas algumas alterações às indicações desta norma para diminuir os empenos e deformações dos provetes. As dimensões exteriores do molde são de $235 \times 130 \text{ mm}^2$, sendo a área útil para a aplicação da força exterior de $195 \times 90 \text{ mm}^2$ (dimensões do ressalto interior da tampa do molde). A solução utilizada consiste numa caixa metálica constituída por uma base, uma tampa e por quatro peças que são aparafusadas entre si, para garantir a selagem do espaço interior do molde. Esta configuração facilita a limpeza do molde após a utilização. O material utilizado para o molde foi o CK 45, permitindo assegurar uma boa condutividade térmica, que é essencial para evitar sobreaquecimentos que iriam modificar as propriedades do adesivo. As superfícies da base do molde, sobre a qual é colocado o adesivo, e do ressalto da tampa, que comprime o adesivo,

foram rectificadas para garantir um bom acabamento e ajudar à fácil desmoldagem do provete de adesivo após a cura.



Figura 10.3 – Vista explodida do molde para fabricação dos provetes de adesivo.



Figura 10.4 – Molde para fabricação dos provetes de adesivo com a quadro de silicone colocada.

Para facilitar a remoção das placas de adesivo aplicou-se, antes de cada utilização do molde, um agente desmoldante a todos os componentes de aço do molde. Com o molde devidamente preparado, ou seja, com o desmoldante aplicado, montado e com o quadro de silicone colocado, tal como mostra a Figura 10.4, aplicou-se então uma camada de adesivo com um volume ligeiramente superior ao volume da cavidade situada dentro do quadro de silicone. As dimensões exteriores e da cavidade interior do quadro de silicone, utilizado para definir o contorno das placas de adesivo a fabricar, são apresentadas na Figura 10.5.

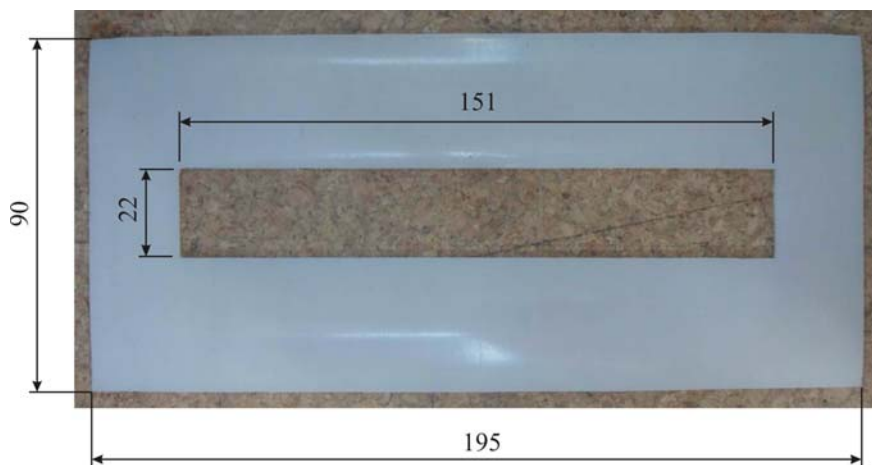


Figura 10.5 – Quadro de silicone para fabricar placas de adesivo (dimensões em mm).

Para a aplicação do desmoldante, o molde, desmontado e convenientemente limpo, foi aquecido a uma temperatura de 45°C. O aquecimento foi efectuado na prensa de pratos quentes do laboratório de Ligações Adesivas da FEUP, regulando a mesma para uma temperatura de 70°C, conseguindo-se assim um aquecimento mais rápido do molde. Na Figura 10.6 pode-se observar a prensa utilizada. Quando as peças do molde, inseridas individualmente na prensa, atingiram os 45°C, foram retiradas e aplicadas três camadas de agente desmoldante Loctite[®] 770NC (Anexo 7) com um pincel. Este aquecimento das peças do molde permite uma boa adesão do desmoldante e acelera a sua reacção de cura.

Ambos os adesivos foram aplicados por intermédio de uma pistola com êmbolo de 10:1. A mistura dos dois componentes do adesivo é conseguida por um bico de mistura. Uma dificuldade na aplicação do adesivo consiste no tempo de aplicação reduzido destes adesivos, de aproximadamente cinco minutos. O adesivo foi aplicado em cordões longitudinais contíguos nos dois sentidos alternadamente, até o enchimento da cavidade interior do quadro de silicone. Este método reduz o aprisionamento de bolhas de ar no provete. Após a colocação da tampa do molde (Figura 10.7), este foi colocado na prensa de pratos quentes (Figura 10.8), sendo aplicada uma pressão de 2 MPa durante 60 minutos, estando os pratos da prensa regulados para uma temperatura de 70°C. A medição da temperatura durante a cura do adesivo foi efectuada por um termopar colocado no molde e o mais próximo possível do adesivo. Após os 60 minutos a 70°C realizou-se o arrefecimento do molde, através da abertura do circuito de água da prensa. O arrefecimento foi realizado lentamente para evitar a introdução de tensões residuais nas placas de adesivo. O processo de aplicação do adesivo até à introdução do molde na prensa não excedeu os 5 minutos, para evitar o início da cura do adesivo sem a pressão aplicada, o que levaria ao aprisionamento de bolhas de ar. Após a cura, o molde foi retirado da prensa e aberto para remoção da respectiva placa de adesivo. A Figura 10.9 apresenta algumas placas fabricadas por este processo. Finalmente, foi efectuada a limpeza do molde peça a peça com acetona.



Figura 10.6 – Prensa Intoco®.



Figura 10.7 – Molde com a tampa colocada.



Figura 10.8 – Molde colocado sob pressão na Prensa Intoco®.

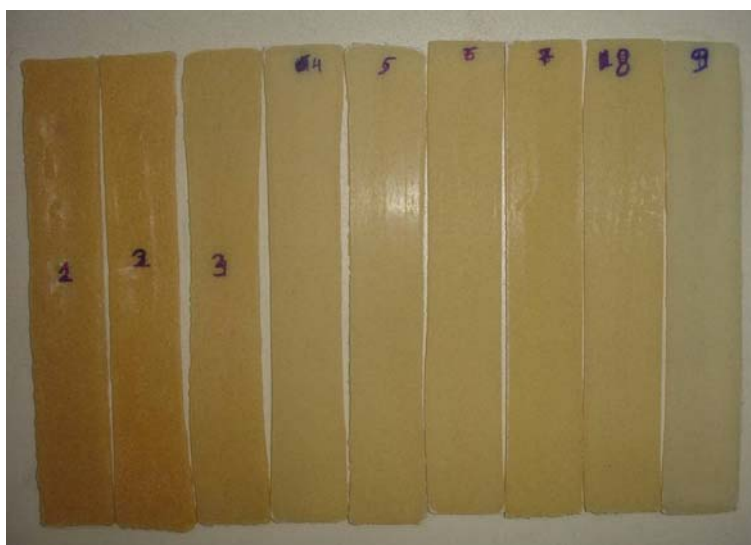


Figura 10.9 – Placas de adesivo utilizadas para fabricar provetes de tracção.

Os provetes foram então maquinados nas oficinas mecânicas da FEUP (Figura 10.10) num centro de maquinagem de controlo numérico (CNC) de acordo com a norma BS 2787: Part3 [272], para as dimensões apresentadas na Figura 10.11. Importa realçar que os provetes devem ter os contornos bem maquinados para reduzir a probabilidade de imperfeições que podem levar à iniciação prematura do dano, influenciando os resultados [273].

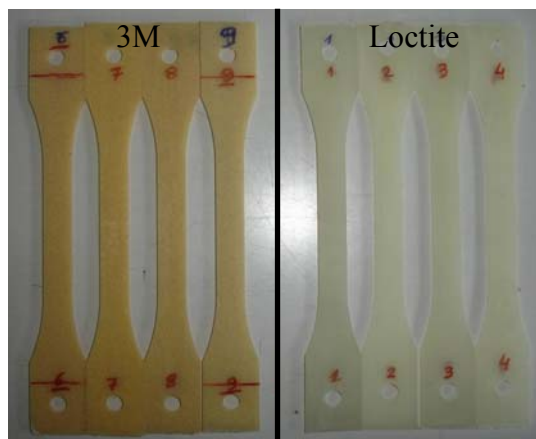


Figura 10.10 – Provete de adesivo (3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030) para ensaio de tracção.

A geometria e dimensões dos provetes de adesivo maciço utilizados para os ensaios de tracção estão indicadas na Figura 10.11.

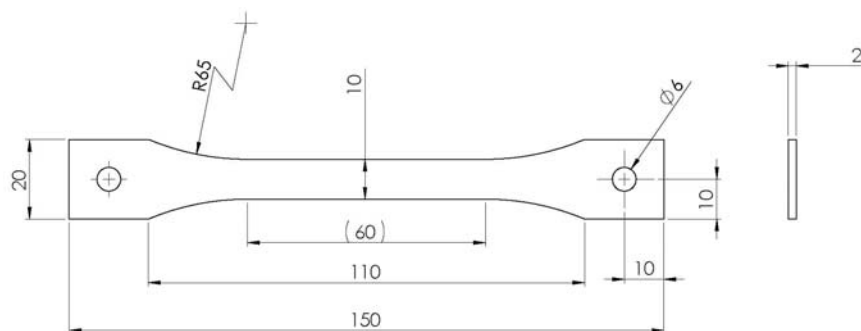


Figura 10.11 – Geometria e dimensões do provete de adesivo utilizado no ensaio de tracção.

10.2.3 Condições e procedimentos dos ensaios

Os ensaios de tracção foram realizados no INEGI à temperatura ambiente, numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron[®] modelo 4208, equipada com uma célula de carga de 1 kN e com amarras de fricção. A distância entre amarras foi de 115 mm. A velocidade de ensaio foi de 1 mm/min e utilizou-se um extensómetro com comprimento inicial de 50 mm (L_e) para avaliar as deformações longitudinais (Figura 10.12). Foram realizados oito ensaios para o adesivo 3M[®] DP-8005 e quatro ensaios para o adesivo Loctite[®] 3030. O menor número de provetes maciços para o adesivo Loctite[®] deveu-se à grande dificuldade em obter com este adesivo placas isentas de defeitos.



Figura 10.12 – Provede de adesivo maciço colocado nas amarras da máquina de tracção e com o extensómetro acoplado.

10.2.4 Resultados

A Figura 10.13 mostra as curvas tensão vs deformação obtidas para os provetes fabricados com o adesivo 3M[®] DP-8005. Na Figura 10.14 ilustram-se os resultados relativos ao adesivo Loctite[®] 3030.

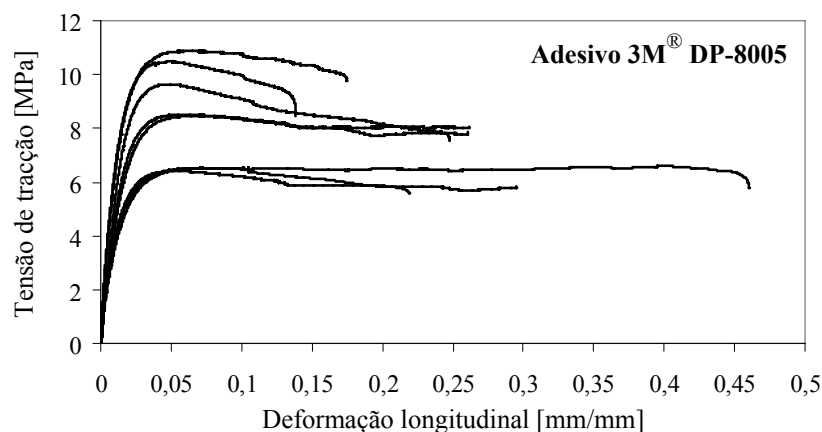


Figura 10.13 – Curvas de tensão vs deformação obtidas no ensaio de tracção do adesivo 3M[®] DP-8005.

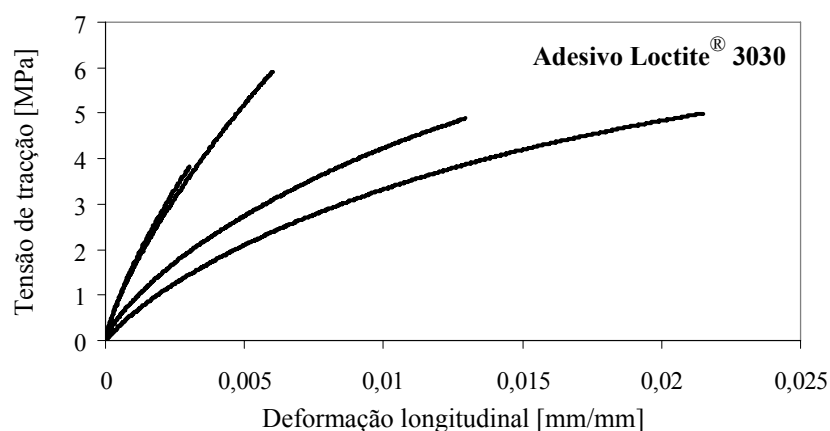


Figura 10.14 – Curvas de tensão vs deformação obtidas no ensaio de tracção do adesivo Loctite[®] 3030.

Refira-se que as duas curvas tensão vs deformação da Figura 10.13 que ultrapassam os 10 MPa foram obtidas com provetes que estiveram acondicionados numa estufa durante 4 meses a uma temperatura de 24°C e 50% de humidade relativa. Durante este estágio, o adesivo ficou com um menor teor de humidade, aumentando a sua rigidez e resistência à tracção. O mesmo se passou com os provetes de adesivo Loctite[®] que na Figura 10.14 apresentam uma curva tensão vs deformação com maior declive. Do exposto, pode-se concluir que o teor de humidade nos adesivos afectou consideravelmente as suas propriedades de tracção, sendo este efeito ainda mais evidente para o adesivo da Loctite[®].

A Tabela 10.2 apresenta os valores de resistência à tracção e do módulo de elasticidade obtidos para o adesivo 3M[®] DP-8005.

A tensão limite elástico ($\sigma_{0,2}$) foi calculada para uma deformação permanente de 0,2%.

A tensão máxima foi determinada pelo quociente entre a carga máxima ($P_{\text{máx}}$) e a área média da secção transversal inicial do provete (A) através da seguinte expressão:

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{P_{\text{máx}}}{A} \quad (\text{Eq. 10.1})$$

O módulo de Young (E) foi obtido através da seguinte expressão:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (\text{Eq. 10.2})$$

onde $\Delta\sigma$, corresponde à diferença de tensão aplicada entre os pontos 500 $\mu\varepsilon$ (0,0005 mm/mm) e 2500 $\mu\varepsilon$ (0,0025 mm/mm) e $\Delta\varepsilon$ corresponde à diferença de deformação entre os pontos 500 $\mu\varepsilon$ e 2500 $\mu\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon$ tem um valor nominal igual a 2000 $\mu\varepsilon$ (0,002 mm/mm)).

Tabela 10.2 – Propriedades à tracção do adesivo 3M[®] DP-8005.

3M[®] DP-8005		
$\sigma_{0,2}$ [MPa]	Média	5,28
	Desvio padrão	1,21
$\sigma_{\text{máx}}$ [MPa]	Média	8,60
	Desvio padrão	1,80
E [M Pa]	Média	554,4
	Desvio padrão	16,2

Refira-se que para a obtenção do valor de E , indicado na tabela anterior, não foram considerados os resultados obtidos com os provetes que estiveram acondicionados numa estufa durante 4 meses a uma temperatura de 24°C e 50% de humidade relativa. Para estes provetes, o valor de E foi da ordem dos 820 MPa (muito diferente do valor indicado pelo fabricante, de 590 MPa).

Os resultados obtidos para o adesivo da Loctite[®] não foram apresentados na tabela anterior porque o número de ensaios realizados foi reduzido e, além disso, apresentaram uma dispersão bastante considerável. Contudo, como pode ser observado a partir das curvas

tensão vs deformação da Figura 10.14, a tensão máxima foi da ordem dos 4 a 5 MPa (a resistência à tracção segundo o fabricante é de 6,3 MPa). Quanto ao valor de E , para os provetes sujeitos a uma temperatura de 24°C e 50% de humidade relativa durante 4 meses, este foi de aproximadamente 1135 MPa. Para os outros dois provetes, não sujeitos às condições referidas anteriormente, foi da ordem dos 528 MPa. Estes valores obtidos experimentalmente são bastante diferentes entre si, estando também bastante afastados do valor indicado pelo fabricante (43,4 MPa). Também no que respeita à deformação até à rotura verificou-se que este adesivo da Loctite[®] apresentou um comportamento marcadamente frágil, sem deformação plástica apreciável. Contudo, na ficha técnica deste adesivo consta uma deformação até à rotura de 76%, o que está em desacordo com os nossos resultados experimentais. Muito provavelmente estas diferenças estão associadas ao processo de obtenção dos provetes e às condições de armazenamento dos mesmos até à realização dos ensaios de tracção.

Na Figura 10.15 pode-se analisar o aspecto geral das superfícies de rotura dos provetes de tracção fabricados com o adesivo da Loctite[®]. Estas imagens foram obtidas por microscopia electrónica de varrimento (MEV). Antes da observação em MEV, as amostras foram revestidas a ouro utilizando o método de pulverização catódica. Nas imagens a) e b) da Figura 10.15 (ampliação 100×) pode-se observar que as superfícies de rotura são planas, o que evidencia uma ausência de plasticidade. A imagem da Figura 10.17, obtida com maior ampliação (3000×), permite observar na superfície de rotura zonas brilhantes semelhantes a planos de clivagem, típicas de roturas frágeis.

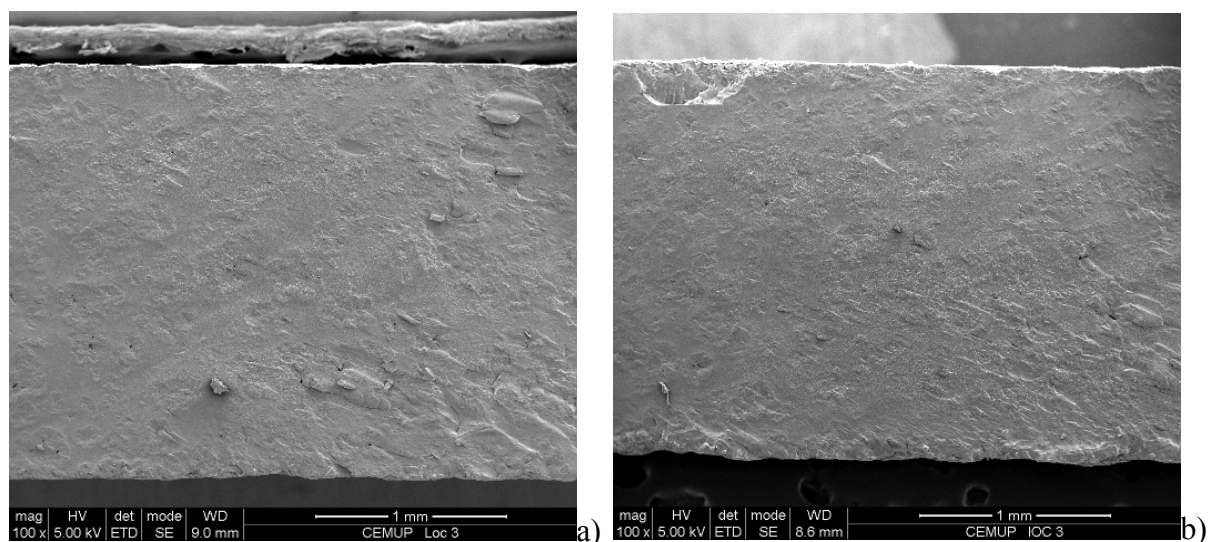


Figura 10.15 – Superfícies de rotura de provetes de adesivo Loctite[®] 3030 (ampliação de 100×).

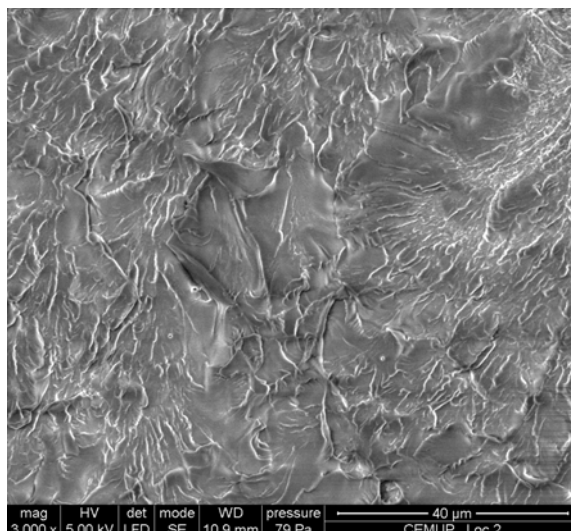


Figura 10.16 – Superfície de rotura de um provete de adesivo Loctite® 3030 (ampliação de 3000×).

O adesivo 3M® DP-8005 caracterizou-se por um comportamento marcadamente dúctil, uma vez que após o seu comportamento elástico se notou o aparecimento de um patamar no qual a tensão se manteve praticamente constante.

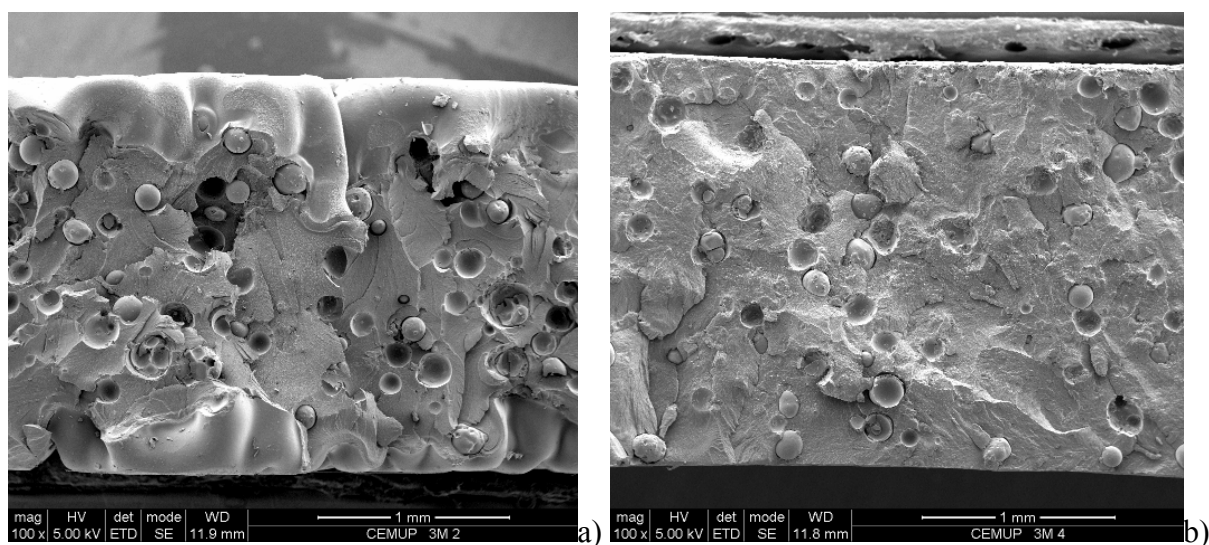


Figura 10.17 – Superfícies de rotura de provetes de adesivo 3M® DP-8005 (ampliação de 100×).

Na Figura 10.17, as imagens a) e b) mostram dois exemplos de superfícies de rotura para provetes de adesivo 3M® DP-8005, com uma ampliação de 100×. O caso da Figura 10.17 a) corresponde à curva da Figura 10.13 que apresentou o valor mais elevado de deformação na rotura ($\approx 50\%$), sendo visível uma deformação plástica acentuada nos dois contornos da superfície de rotura. Contrariamente, a superfície de rotura mostrada na Figura 10.17 b) refere-se à curva que apresentou cerca de 15% de deformação de rotura. Nesta figura, como seria de esperar, já não se verifica uma acentuada deformação plástica, como se observou no caso anterior. Nestas duas superfícies de rotura, ao contrário do observado nas superfícies de rotura do adesivo da Loctite®, são claramente visíveis as microesferas de vidro com diâmetro

de aproximadamente 0,2 mm, bem como a sua elevada concentração no adesivo. Na Figura 10.18, obtida com uma ampliação de 3000 \times , observa-se uma superfície deformada onde não é visível o aspecto brilhante típico das roturas frágeis.

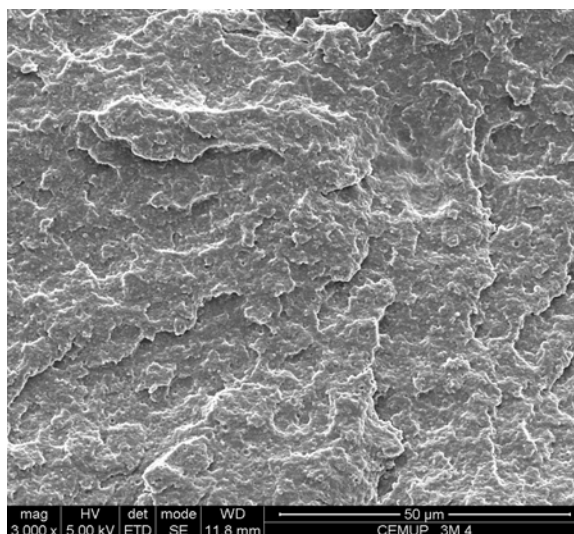


Figura 10.18 – Superfície de rotura de um provete de adesivo 3M[®] DP-8005 (ampliação de 3000 \times).

10.2.5 Conclusões

Neste capítulo descreveu-se o fabrico de provetes de adesivo maciço e os ensaios de tracção realizados aos adesivos acrílicos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030. A partir dos resultados obtidos podemos apontar as seguintes conclusões:

1) Adesivo 3M[®] DP-8005:

- o módulo de Young obtido experimentalmente foi próximo do valor indicado na ficha técnica (554,4 e 590 MPa, respectivamente);
- a resistência à tracção obtida experimentalmente (8,60 MPa) foi inferior à indicada pelo fabricante (13 MPa);
- este adesivo apresentou um comportamento notoriamente dúctil;
- os provetes armazenados durante quatro meses a uma temperatura de 24°C e 50% de humidade relativa apresentaram maior módulo ($E= 820$ MPa), maior resistência à tracção e menor deformação até à rotura.

2) Adesivo Loctite[®] 3030:

- o módulo de elasticidade obtido experimentalmente foi bastante diferente do valor indicado na ficha técnica (43,4 MPa). Com os ensaios realizados obteve-se um módulo de 1135 MPa, para os provetes armazenados durante quatro meses a uma temperatura de 24°C e 50% de humidade relativa, e 528 MPa para os provetes não sujeitos a estas condições de armazenamento. O módulo de Young indicado pelo fabricante é bastante baixo. A Loctite[®] lançou mais recentemente no mercado os

adesivos Loctite® 3032 e o Loctite® 3034, idênticos ao Loctite® 3030, para os quais o fabricante anuncia módulos de Young de 532 MPa e 648 MPa, respectivamente.

- a resistência à tracção obtida experimentalmente (4 a 5 MPa) foi inferior à indicada na ficha técnica (6,3 MPa);
- este adesivo apresentou roturas frágeis;
- as propriedades deste adesivo mostraram-se bastante sensíveis às condições de armazenamento dos provetes;
- a obtenção de provetes maciços com o adesivo Loctite® 3030 foi uma tarefa bastante difícil; inúmeras placas foram inutilizadas devido à presença de defeitos.

A cura dos provetes de adesivo maciço foi realizada a uma temperatura de 70°C. No entanto, ao contrário do adesivo da 3M®, a ficha técnica do adesivo da Loctite® não prevê a cura a esta temperatura. Este factor poderá ser mais uma razão que provocou uma maior diferença entre os valores obtidos experimentalmente e os indicados na ficha técnica do adesivo da Loctite®.

Convém referir que se tentou fabricar placas de adesivo Loctite® 3030 com cura à temperatura ambiente mas, nestas condições, as placas apresentavam defeitos que impediam a sua utilização para o fabrico de provetes.

Outros factores que permitem justificar dispersão dos resultados obtidos experimentalmente e a diferença entre estes e os indicados nas respectivas fichas técnicas são, por exemplo, a presença de vazios e de defeitos induzidos pelo processo de maquinagem nos provetes, bem como a utilização de cartuchos de adesivo de diferentes lotes.

10.3 Ensaios de corte

10.3.1 Introdução

As estruturas coladas são geralmente projectadas para que o adesivo seja essencialmente sujeito a esforços de corte, porque para este tipo de solicitação o adesivo apresenta melhores características mecânicas. Por este motivo, é muito importante o estudo do comportamento dos adesivos ao corte.

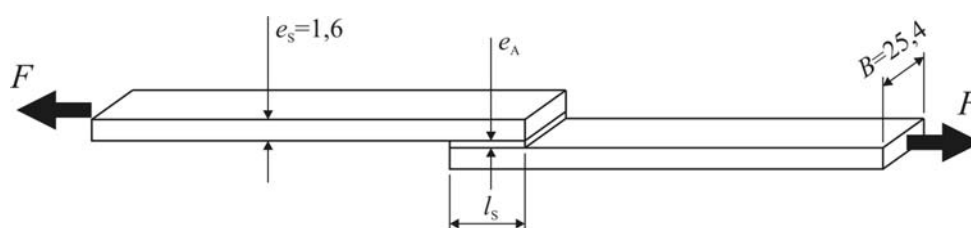
A avaliação do comportamento ao corte pode ser realizada com o adesivo no estado maciço ou como camada fina em juntas adesivas. Existem diversos tipos de ensaios de ligações adesivas que colocam o adesivo solicitado ao corte, tais como os apresentados na Tabela 10.3. Os ensaios realizados com provetes de adesivo maciço são o ensaio Iosipescu ou *V-Notched beam shear method*, o ensaio de borboleta ou *Notched plate shear method* (Arcan) e o ensaio de torsão.

Tabela 10.3 – Ensaios segundo as normas ASTM para determinar as propriedades ao corte de ligações adesivas.

Norma	Título	Observações
ASTM D905	<i>Standard Test Method for Strength Properties of Adhesive Bonds in Shear by Compression Loading</i>	Método desenvolvido para avaliar ao corte adesivos para ligar madeira; aderentes sujeitos a esforços de compressão.
ASTM D1002	<i>Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)</i>	Método mais utilizado para caracterizar uma junta adesiva. É um método simples, barato e pode ser realizado em equipamentos convencionais (Figura 10.19).
ASTM D1780	<i>Standard Practice for Conducting Creep Tests of Metal-to-Metal Adhesives</i>	Ensaio de fluência. Junta idêntica à D1002. Método para avaliar a fluência do adesivo devido à combinação da temperatura, tensão de corte e tempo.
ASTM D2293	<i>Standard Test Method for Creep Properties of Adhesives in Shear by Compression Loading (Metal-to-Metal)</i>	Ensaio idêntico ao D1780 mas com carregamento constante à compressão, aplicado por um sistema de mola.
ASTM D2294	<i>Standard Test Method for Creep Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading (Metal-to-Metal)</i>	Ensaio idêntico ao D1780 mas com carregamento constante à tração, aplicado através de um sistema de mola.
ASTM D2295	<i>Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading at Elevated Temperatures (Metal-to-Metal)</i>	Ensaio idêntico ao D1002 mas adaptado para temperaturas elevadas (geralmente entre 300 e 850°C).
ASTM D2339	<i>Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Two-Ply Wood Construction in Shear by Tension Loading</i>	Ensaio de resistência ao corte de adesivos em juntas com laminados de madeira.

Tabela 10.3 – Ensaios segundo as normas ASTM para determinar as propriedades ao corte de ligações adesivas (continuação).

Norma	Título	Observações
ASTM D2557	<i>Standard Test Method for Tensile-Shear Strength of Adhesives in the Subzero Temperature Range from -267.8 to -55°C (-450 to -67°F)</i>	Ensaio similar ao D1002 mas adaptado a temperaturas muito baixas.
ASTM D3163	<i>Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading</i>	Ensaio idêntico ao D1002 mas mais indicado para aderentes plásticos de elevada rigidez.
ASTM D3164	<i>Standard Test Method for Strength Properties of Adhesively Bonded Plastic Lap-Shear Sandwich Joints in Shear by Tension Loading</i>	Ensaio idêntico ao D1002 mas onde um plástico é colocado entre camadas de adesivo que são ligadas a aderentes metálicos. Este teste mede a adesão do adesivo ao plástico.
ASTM D3528	<i>Standard Test Method for Strength Properties of Double Lap Shear Adhesive Joints by Tension Loading</i>	Ensaio de sobreposição simples que corrige a não linearidade do carregamento das juntas D1002 através da utilização de dois aderentes em vez de um dos lados da ligação.
ASTM D3983	<i>Standard Test Method for Measuring Strength and Shear Modulus of Nonrigid Adhesives by the Thick-Adherend Tensile-Lap Specimen</i>	Ensaio instrumentado em sobreposição simples com aderentes espessos, que permite obter as curvas tensão vs deformação do adesivo.
ASTM D4027	<i>Standard Test Method for Measuring Shear Properties of Structural Adhesives by the Modified-Rail Test</i>	Ensaio complexo para medir a resistência ao corte de um adesivo sujeito a combinações de tracção e corte, ou compressão e corte.
ASTM D4501	<i>Standard Test Method for Shear Strength of Adhesive Bonds Between Rigid Substrates by the Block-Shear Method</i>	Ensaio ao corte de adesivos com a junta submetida a esforços de compressão. Particularmente indicado para aderentes de baixa resistência e baixo módulo.
ASTM D4562	<i>Standard Test Method for Shear Strength of Adhesives Using Pin-and-Collar Specimen</i>	Ensaio de resistência ao corte de adesivos usados para a ligação de conjuntos cilíndricos ou travamento de ligações aparafusadas.
ASTM D4896	<i>Standard Guide for Use of Adhesive-Bonded Single Lap-Joint Specimen Test Results</i>	Descrição das acções recomendáveis relativas ao ensaio D1002.
ASTM D5656	<i>Standard Test Method for Thick-Adherend Metal Lap-Shear Joints for Determination of the Stress-Strain Behavior of Adhesives in Shear by Tension Loading</i>	Ensaio para obtenção de propriedades de corte utilizando aderentes metálicos espessos, de forma a garantir uma rigidez elevada e, assim, evitar a flexão da junta.
ASTM E229	<i>Standard Test Method for Shear Strength and Shear Modulus of Structural Adhesives (Withdrawn 2003)</i>	Ensaio à torsão para medir as propriedades reais tensão vs deformação de um adesivo.

**Figura 10.19 – Geometria da junta de sobreposição simples ASTM D1002 (dimensões em mm).**

A determinação de propriedades de corte pela aplicação de um momento torsor ao adesivo ou junta adesiva não é muito comum, uma vez que a aplicação deste esforço exige equipamentos de ensaio, de aperto e medição mais complexos, que não se encontram disponíveis na maioria dos laboratórios. Normalmente são utilizados equipamentos convencionais de ensaios para aplicação de solicitações de tracção ou compressão.

O ensaio de tracção numa junta de sobreposição simples (Figura 10.19) é um dos métodos mais usados para caracterizar uma junta adesiva, porque é um método simples, as juntas são de fácil fabrico e pode ser realizado em máquinas universais de ensaios mecânicos. Neste ensaio, regulamentado pela norma ASTM D1002 ou outras similares, os aderentes estão sujeitos a uma solicitação de tracção, enquanto a camada de adesivo está sujeita a esforços de corte, embora combinados com esforços de arrancamento. Os esforços de arrancamento resultam da própria geometria da junta na qual existe um desalinhamento das forças de tracção, mesmo quando são colocados calços (reguladores de espessura) nos locais de amarração. Estes esforços de arrancamento são ainda mais evidentes em juntas com aderentes de baixa resistência mecânica e baixo módulo de Young (como, por exemplo, aderentes poliméricos), devido à maior flexão da junta. Nestes casos, é preferível utilizar o ensaio *block shear*, regulamentado pela norma ASTM D4501. Com este método, os aderentes não são sujeitos a esforços de tracção, diminuindo a probabilidade da rotura ocorrer pelo substrato e, além disso, os esforços de arrancamento no adesivo são minimizados. Contudo, para a realização de ensaios segundo este método é necessária a uma ferramenta adequada para uma correcta solicitação da junta. Neste trabalho também foram realizados ensaios com juntas de sobreposição simples e *block shear*, cujos resultados e análise comparativa serão apresentados no Capítulo 11.

Como referido, existem vários métodos que permitem avaliar o comportamento ao corte, quer para provetes de adesivo maciço, quer para juntas. Neste trabalho são utilizados dois métodos para a determinação das propriedades de corte dos adesivos acrílicos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030: o ensaio de borboleta ou *Notched plate shear method* (Arcan) e o ensaio *Thick Adherend Shear Test* (TAST). No primeiro método, é ensaiado o adesivo maciço, enquanto no segundo método, o adesivo é testado como camada fina a ligar dois provetes espessos de aço.

10.3.2 Ensaio de borboleta ou *Notched plate shear method* (Arcan)

10.3.2.1 Introdução

No ensaio Arcan, é utilizado um provete de adesivo maciço com uma forma semelhante a uma borboleta (Figura 10.20), sendo um teste particularmente indicado para espessuras pequenas [274]. O provete Arcan apresenta dois entalhes simétricos com um ângulo de 90° e raio de concordância na ponta do entalhe de 1,5 mm, com o objectivo de minimizar as

concentrações de tensões, conduzindo a uma maior uniformidade das tensões de corte ao longo da zona de corte. Para a realização deste ensaio, é usual a utilização de amarras que agarram nas duas extremidades do provete por intermédio de pinos, afastando cada metade do provete em sentidos opostos e aplicando uma solicitação próxima do corte puro na secção entre entalhes. De facto, análises por elementos finitos permitem concluir que as tensões nesta secção são maioritariamente de corte. No entanto, nas extremidades do entalhe existem concentrações de tensões tractivas que afectam o modo de rotura. Esta concentração de tensões é dependente da geometria do raio do entalhe [3], podendo levar a desvios na rotura relativamente ao plano de corte definido pelos dois entalhes. Este método apresenta algumas vantagens relativamente ao método Iosipescu [275, 276], tais como a possibilidade de aplicação a todos os tipos de adesivo, inclusivamente os mais dúcteis, e a utilização de espessuras mais reduzidas, portanto mais próximas das utilizadas em juntas [277]. A medição da deformação pode ser efectuada por transdutores directamente aplicados sobre o provete ou utilizando uma técnica de medição sem contacto. Neste trabalho, foi utilizado um método com base num sistema de registo fotográfico [278]. Ao utilizar este método, um problema que pode surgir prende-se com a amplitude das deformações a medir, que muitas vezes não ultrapassa 1%. Assim, podem surgir problemas de resolução do sistema óptico, que impossibilitam a medição precisa das propriedades mecânicas.

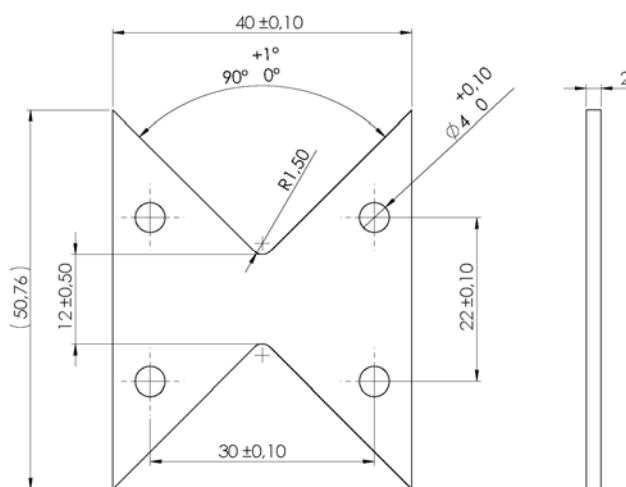


Figura 10.20 – Geometria e dimensões (em mm) do provete Arcan.

10.3.2.2 Fabricação dos provetes

A geometria e dimensões finais dos provetes encontram-se apresentadas na Figura 10.20, tendo sido obtidas por maquinagem a partir de placas de adesivo. O procedimento de fabricação dos provetes Arcan foi idêntico ao apresentado para os provetes de adesivo maciço testados à tracção (sub-capítulo 10.2.2, página 152). Por este motivo, a descrição do fabrico dos provetes de corte será apresentada de uma forma resumida. Para o fabrico das placas de

adesivo, foi utilizado um quadro de silicone com as dimensões indicadas na Figura 10.21 e com uma espessura de 2 mm. O quadro de silicone foi colocado no molde de aço (Figura 10.22) e a sua cavidade preenchida com adesivo (Figura 10.23). Após a colocação da tampa do molde, este foi colocado na prensa de pratos quentes (Figura 10.6, página 155), sendo sujeito a uma pressão de 2 MPa e a uma temperatura de 70°C durante 60 minutos. Após a cura do adesivo, o molde foi aberto para a remoção da placa de adesivo. As placas obtidas (Figura 10.24) foram então maquinadas nas oficinas mecânicas da FEUP, num centro de maquinagem de controlo numérico (CNC), de forma a fabricar os provetes Arcan (Figura 10.25). Refira-se que cada placa de adesivo, com dimensões de $110 \times 46 \times 2 \text{ mm}^3$, permitiu a obtenção de dois provetes Arcan.

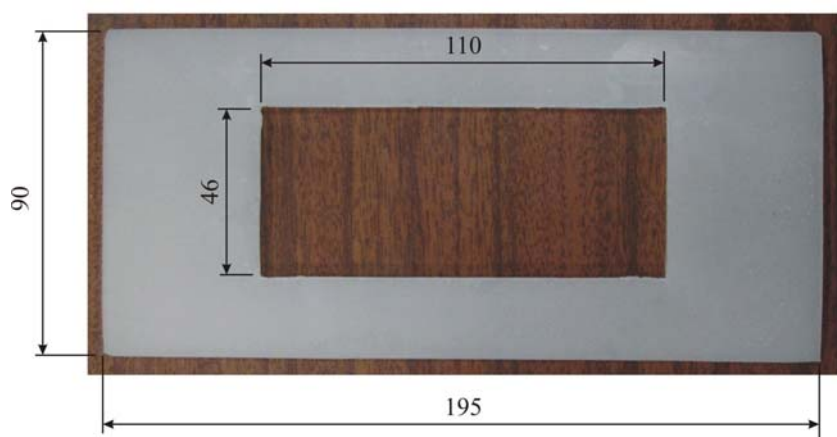


Figura 10.21 – Quadro de silicone para fabricar placas de adesivo (dimensões em mm).



Figura 10.22 – Molde para fabricação dos provetes de adesivo com o quadro de silicone colocado.

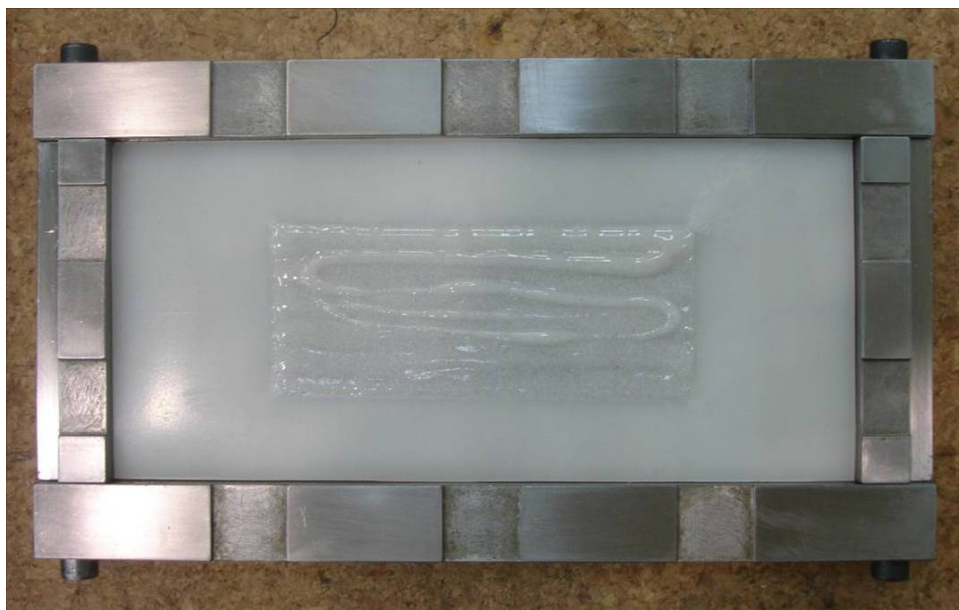


Figura 10.23 – Quadro de silicone colocado no molde de aço e preenchido com adesivo.

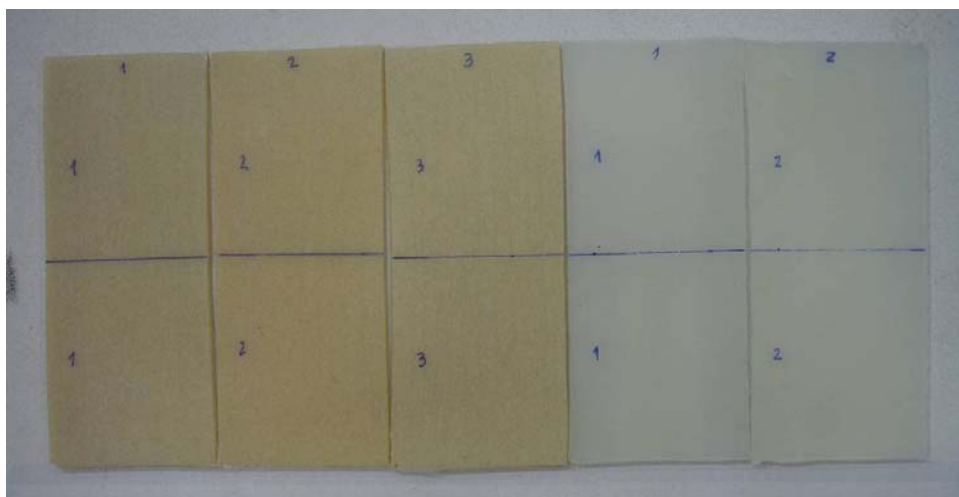


Figura 10.24 – Diversas placas de adesivo para fabricar provetes Arcan.

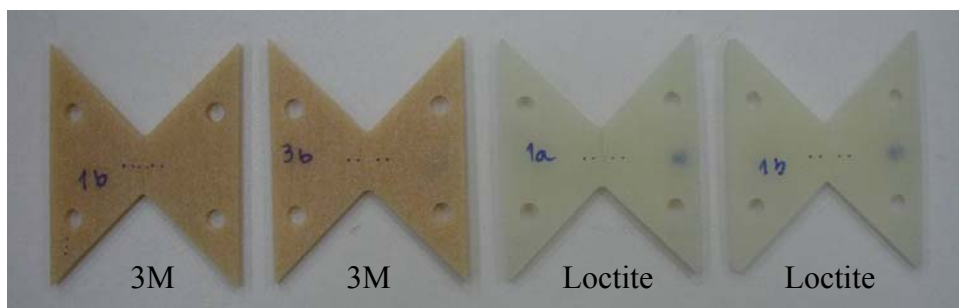


Figura 10.25 – Provetes Arcan fabricados com os adesivos 3M® DP-8005 e Loctite® 3030.

10.3.2.3 Condições e procedimentos dos ensaios

Utilizou-se uma máquina de ensaios de tracção hidráulica MTS 661.23B-01, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos da FEUP, para realizar os ensaios Arcan. Foi utilizada uma célula de carga de 250 kN. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e a uma velocidade de ensaio de 1 mm/min. Para a medição das deformações, utilizou-se apenas um sistema de registo fotográfico. Este método de medição sem contacto é o mais apropriado, pois não coloca o provete sob esforços adicionais ao aplicado pela máquina de ensaios. A medição foi efectuada por uma câmara fotográfica que registou a posição dos pontos da superfície do provete. Embora se tenham pintado quatro pontos na superfície dos provetes a textura do adesivo foi suficiente para esta medição. Refira-se que também pode ser utilizado um método aproximado para a medição das deformações, que envolve a utilização do deslocamento da cabeça de amarração da máquina de ensaio, desde que sejam aplicadas correcções. Contudo, neste caso surgem erros de medição decorrentes da não uniformidade da deformação ao longo do comprimento do provete [273]. A Figura 10.26 mostra um provete Arcan fixo nas amarras e a máquina para registo fotográfico do ensaio.

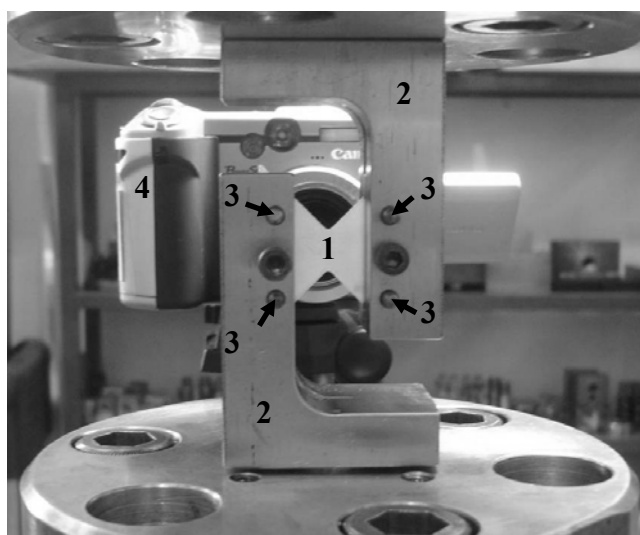


Figura 10.26 – Provette Arcan fixo nas amarras e máquina para registo fotográfico do ensaio.

(1: provete; 2: amarras; 3: pinos de fixação; 4: máquina para registo fotográfico)

As fotografias dos provetes, obtidas durante a realização do ensaio, permitiram com o deslocamento registado calcular a deformação, através de software específico para o efeito. A comparação das imagens permite, por correlação, quantificar o deslocamento ocorrido entre duas imagens para todos os *pixels* comuns às imagens em análise. A correlação efectuada pelo software recorre à transformada de Fourier, permitindo assim reduzir o tempo de computação. A textura dos objectos deve ser aleatória para que a técnica possa ser usada com sucesso. Essa irregularidade da textura pode ser natural, o que acontece na maioria dos materiais, ou artificial, neste caso conseguida à custa da pintura da superfície dos objectos. No caso em estudo não foi necessário pintar o provete Arcan.

A obtenção das deformações por processamento numérico de imagens digitais foi realizada pelo Prof. Chousal [279]. Este método consiste basicamente na análise de uma sequência de imagens digitais, adquiridas ao longo da realização do ensaio, que são divididas em várias sub-imagens que serão sujeitas à transformada de Fourier (Figura 10.27). A foto obtida no tempo R0 é comparada com a foto D0, obtida num momento posterior, para determinar o deslocamento médio sofrido pelos seus pontos entre os dois instantes de tempo considerados.

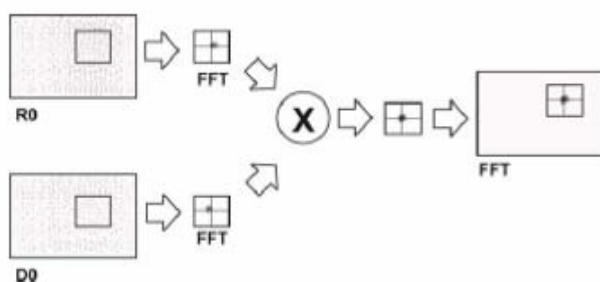


Figura 10.27 – Método de correlação de imagem usado por Chousal [279].

Foram testados seis provetes do adesivo 3M[®] DP-8005 e quatro provetes do adesivo Loctite[®] 3030. No entanto, para este último adesivo, apenas se apresentam as curvas referentes a três deles, pois as deformações de um dos ensaios não foram determinadas. Durante os ensaios, as fotografias dos provetes foram tiradas em espaços de tempo idênticos (aproximadamente 4 segundos). O disparo da máquina fotográfica foi realizado por comando de infravermelhos para não introduzir vibrações e possíveis desfocagens das fotografias. Nos ensaios são também registados os valores de força para os mesmos instantes de tempo.

10.3.2.4 Resultados

A Figura 10.28 ilustra um provete Arcan do adesivo 3M[®] DP-8005 no instante de iniciação da rotura. Observou-se que a fenda não iniciou exactamente na extremidade do entalhe, tendo ocorrido a uma pequena distância desta. Este comportamento verificou-se em todos os provetes Arcan testados deste adesivo. Nesta figura pode também ser comprovado a elevada plasticidade deste adesivo (repare-se na posição relativa entre os pinos das duas amarras). Na Figura 10.29 pode-se observar um provete Arcan do adesivo Loctite[®] 3030 após rotura. Neste caso, a rotura iniciou numa das extremidades dos entalhes, propagando para fora da secção crítica do provete (zona compreendida entre as extremidades dos dois entalhes). Não é visível deformação plástica do provete de adesivo, que exibiu uma rotura frágil. O comportamento referenciado para este provete foi idêntico aos restantes provetes deste adesivo.

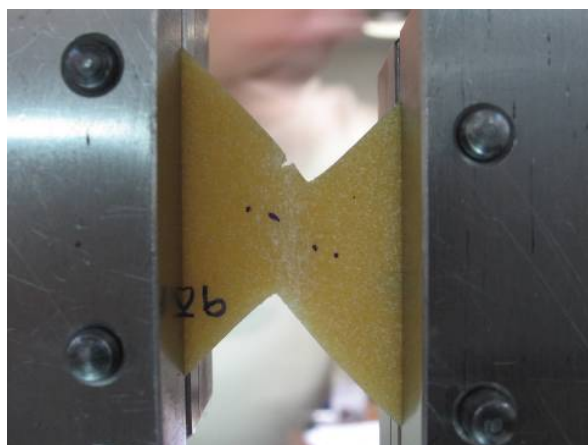


Figura 10.28 – Aspecto de um provete Arcan do adesivo 3M-DP 8005® no início da rotura.

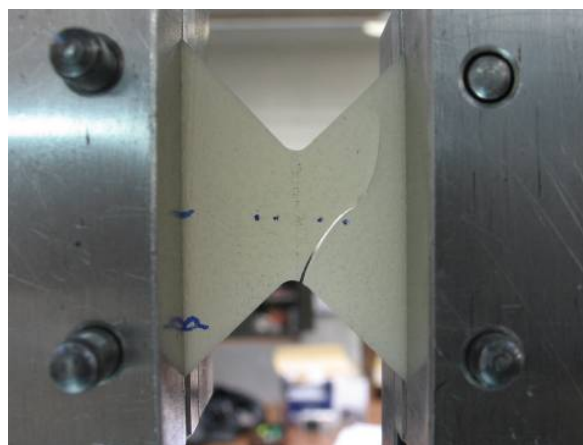


Figura 10.29 – Aspecto de um provete Arcan do adesivo Loctite® 3030 após rotura.

A Figura 10.30 e Figura 10.31 apresentam as curvas tensão de corte média (τ) – deformação de corte (γ) para os provetes do adesivo 3M® DP-8005 e Loctite® 3030, respectivamente. O valor de τ foi obtido pelo quociente entre a força medida pela máquina de ensaio e a área da secção crítica inicial do provete, compreendida entre as extremidades dos dois entalhes. O valor de γ foi determinado com base no sistema de registo fotográfico, anteriormente referido.

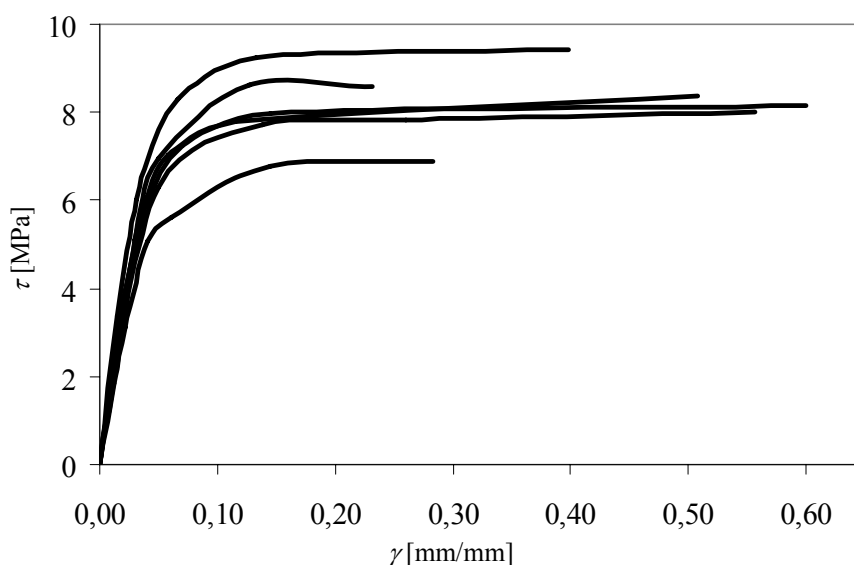


Figura 10.30 – Curvas τ - γ dos provetes Arcan com o adesivo 3M-DP 8005®.

A Figura 10.30 evidencia uma razoável repetibilidade das curvas τ - γ obtidas com os provetes de adesivo 3M® DP-8005. A evolução das curvas caracteriza-se por uma região inicial elástica, seguida de um patamar, onde a tensão de corte se mantém aproximadamente constante com o aumento de γ .

Por outro lado, a Figura 10.31, referente às curvas τ - γ dos provetes do adesivo Loctite® 3030, mostra o comportamento frágil deste adesivo. Repare-se que as deformações registadas com este adesivo são bastante inferiores às medidas com o adesivo da 3M®. Nesta figura é também evidente que as três curvas τ - γ apresentam evoluções diferentes, com excepção da zona inicial.

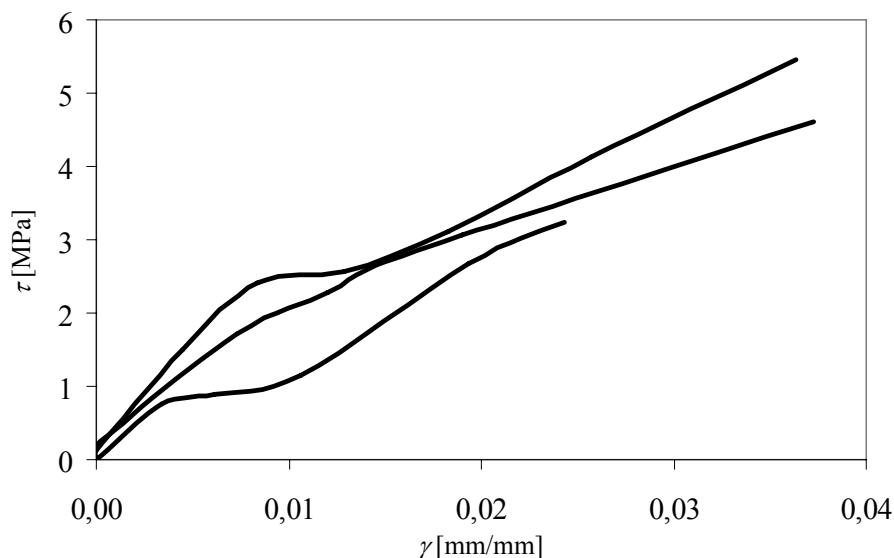


Figura 10.31 – Curvas τ - γ dos provetes Arcan com o adesivo Loctite® 3030.

As oscilações verificadas nas curvas τ - γ são justificadas pelo facto de a capacidade máxima da célula de carga (250 kN) ser muito superior aos valores máximos atingidos durante os ensaios (≈ 100 N). Devem-se também à resolução do sistema óptico de medição das deformações, uma vez que as deformações deste adesivo foram bastante reduzidas.

A Tabela 10.4 apresenta os valores médios e respectivos desvios padrão de G e $\tau_{\text{máx}}$ obtidos pelos ensaios Arcan aos dois adesivos. O valor de $\tau_{\text{máx}}$ é obtido pelo quociente entre a força máxima registada durante o ensaio e a área da secção crítica inicial do provete, compreendida entre as extremidades dos dois entalhes. Os valores de G foram obtidos a partir das curvas τ - γ dos ensaios, como sendo iguais ao declive da recta tangente na origem das referidas curvas. No caso do adesivo Loctite® 3030, obteve-se uma dispersão muito elevada dos valores de $\tau_{\text{máx}}$, o que se pode confirmar pela Figura 10.31. Também nos valores de G se obteve uma disparidade de valores muito grande, quando comparados com os dados indicados pelo fabricante. De facto, segundo os dados do fabricante, o módulo de Young deste adesivo é de 43,4 MPa. Então, sabendo que para materiais isotrópicos podemos utilizar a expressão $G = E/(2(1+\nu))$, o módulo de corte deveria ser de aproximadamente 17 MPa, utilizando um coeficiente de Poisson (ν) de 0,30.

Tabela 10.4 – Valores médios de $\tau_{\text{máx}}$ e G e respectivos desvios padrão obtidos em ensaios Arcan dos adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030.

	3M [®] DP-8005		Loctite [®] 3030	
	$\tau_{\text{máx}}$ [MPa]	G [MPa]	$\tau_{\text{máx}}$ [MPa]	G [MPa]
Média	8,62	171,37	4,44	239,85
Desvio padrão	0,82	20,28	1,12	28,22

10.3.2.5 Conclusões

Neste capítulo foram testados os adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030 pelo ensaio Arcan em provetes de adesivo maciço. Para o adesivo 3M[®] DP-8005, observou-se uma razoável repetibilidade dos resultados obtidos, em termos de curvas τ - γ , e valores de G e $\tau_{\text{máx}}$. Este adesivo caracteriza-se por um comportamento plástico muito acentuado, após uma região predominantemente elástica. A deformação plástica do adesivo deu-se a um nível de τ aproximadamente constante desde o início da plastificação até à rotura. O adesivo Loctite[®] 3030 evidenciou um comportamento frágil, com uma dispersão considerável dos valores de $\tau_{\text{máx}}$. Por outro lado, observou-se uma disparidade muito acentuada entre os valores de G obtidos experimentalmente e os correspondentes valores extrapolados a partir do valor de E indicado pelo fabricante. Tal como aconteceu nos ensaios de tracção, apresentados no sub-capítulo anterior, também nos ensaios Arcan o adesivo da Loctite[®] teve um comportamento bastante frágil e algo imprevisível.

10.3.3 Thick Adherend Shear Test, TAST

10.3.3.1 Introdução

Com este ensaio pretendemos avaliar a resistência ao corte puro dos adesivos seleccionados pelo método TAST e comparar as deformações obtidas por um extensómetro, frequentemente usado em ensaios de tracção, e as obtidas através de um sistema óptico. Neste teste, o adesivo é testado numa junta, em que todos os parâmetros relativos aos provetes se encontram normalizados. Os provetes são de aço, devido à sua elevada rigidez, contribuindo assim para um estado de tensão no adesivo praticamente de corte puro. Para contribuir para esta condição, também a geometria do provete é essencial, pois quanto menor for o comprimento da ligação e maior a espessura dos substratos, menor é a probabilidade de arrancamento nas extremidades da junta. As normas para o ensaio TAST prevêm a utilização de extensometria baseada num LVDT com parte móvel dentro de uma moldura rígida unida por molas (Figura 10.32). O movimento relativo realizado é função do deslocamento entre dois pinos numa face de um aderente e outro pino na face do outro aderente. Este método, além de ser difícil de aplicar no provete, obriga a correcções posteriores dos dados para a determinação das deformações. Uma forma de ultrapassar este problema consiste em utilizar um método de medição que avalie apenas a deformação do adesivo e que simultaneamente seja de fácil colocação. A extensometria óptica baseada na correlação de imagem é uma solução que permite ultrapassar os problemas referidos. Esta solução, já experimentada e com bons resultados obtidos [20], foi utilizada neste trabalho tendo-se utilizado, em simultâneo, um transdutor resistivo, geralmente designado por extensómetro, com um comprimento de referência de 25 mm. Verificou-se que para o adesivo seleccionado as deformações obtidas com os dois métodos foram idênticas. Ou seja, para este caso, em que o adesivo apresenta baixa resistência mecânica, a utilização de um simples extensómetro é suficiente para avaliar a deformação do adesivo.

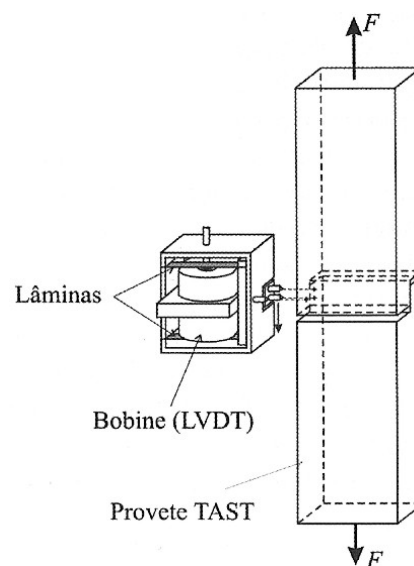


Figura 10.32 – Extensómetro (LVDT) utilizado no ensaio TAST, segundo ISO 11003-2. [3].

Todos os meios necessários para a realização destes ensaios, incluindo o molde, substratos, prensa e máquina de ensaios, foram disponibilizados pelos laboratórios de Ensaios Tecnológicos e de Ligações Adesivas da FEUP.

10.3.3.2 Provetes

Para a fabricação dos provetes TAST, são recomendados dois tipos de procedimentos distintos [280, 281]. Um deles consiste na colagem de placas de aço com a espessura definida, e corte posterior em provetes individuais após a colagem e cura das placas [280]. O outro método consiste na preparação dos substratos individualmente com as dimensões finais, e posterior colagem e montagem [278, 282, 283]. Neste trabalho, utilizou-se o segundo método, uma vez que o primeiro introduz algumas incertezas no teste, bem como a necessidade de cuidados especiais no corte efectuado após a colagem, uma vez que esta operação provoca um aumento localizado da temperatura, podendo também introduzir solventes no adesivo, danificando as suas propriedades. A geometria e dimensões dos provetes TAST, fabricados individualmente em aço DIN CK45, é apresentada na Figura 10.33. O alinhamento dos substratos foi garantido pelo molde apresentado na Figura 10.34 [269]. Este molde, fabricado em aço para assegurar uma boa condutividade térmica, permite a colagem simultânea de seis provetes TAST. A condutividade térmica é importante no caso de a cura do adesivo ocorrer a quente. A superfície do molde deve ser plana, com bom acabamento superficial e livre de qualquer impureza. A preparação do molde consiste na sua limpeza e aplicação de desmoldante para facilitar a remoção dos provetes após cura do adesivo. Este processo de preparação do molde já foi descrito no sub-capítulo 10.2 (página 152), referente aos ensaios de tracção com provetes de adesivo maciço.

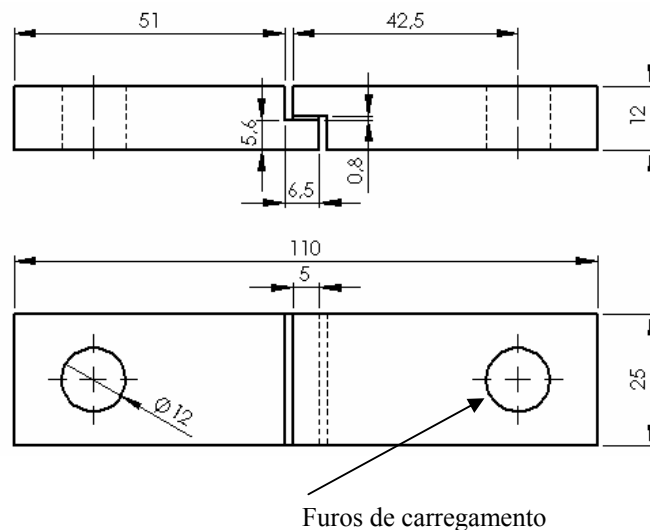


Figura 10.33 – Provette TAST, segundo ISO 11003-2.2 (dimensões em mm).

Os provetes TAST foram realizados com os adesivos: 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030. Embora sejam adesivos com o mesmo campo de aplicações apresentaram, tal como aconteceu nos ensaios anteriores, comportamentos bastante distintos.

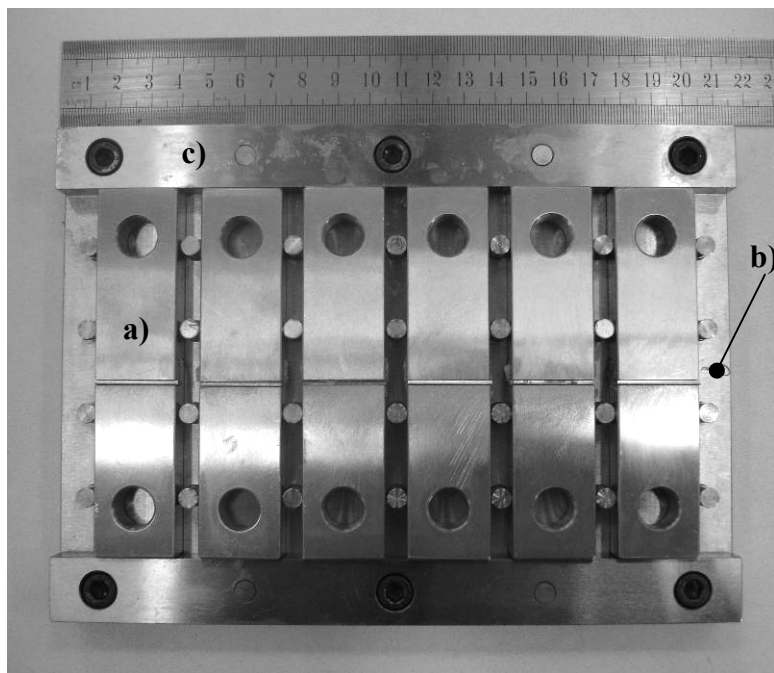


Figura 10.34 – Molde para a fabricação de provetes TAST: a) provete TAST, b) base do molde com pinos de alinhamento, c) réguas limitadoras do comprimento do provete.



Figura 10.35 – Granalhadora NORBLAST modelo S9.

O processo de colagem dos substratos iniciou-se com o desengorduramento da área de colagem utilizando acetona, seguindo-se a granalhagem com corindon (óxido de alumínio). Antes da aplicação do adesivo as superfícies foram novamente limpas com acetona. A Figura 10.35 mostra a granalhadora utilizada nesta operação. A granalhagem é considerada a melhor forma de preparar as superfícies a colar para os aços ao carbono como o CK 45 [28].

Depois do molde e dos substratos devidamente limpos e preparados, a colagem dos provetes TAST seguiu os seguintes passos:

- a) Colocação de seis substratos no molde e respectivas lâminas para regular o comprimento de sobreposição, tal como exemplifica a Figura 10.36. Nas lâminas de aço, com espessura de 1,5 mm, aplicou-se previamente desmoldante para facilitar a sua posterior remoção.
- b) Aplicação do adesivo na superfície de colagem de um substrato e colocação imediata do substrato correspondente, formando assim o provete TAST. Aplicou-se adesivo apenas numa das superfícies a colar.
- c) Repetiu-se a etapa anterior para a obtenção dos restantes provetes.
- d) Colocação da tampa do molde.
- e) O molde foi colocado na prensa para aplicação de uma ligeira pressão (70 kPa) durante 3 horas (Figura 10.37). A cura dos adesivos decorreu à temperatura ambiente.
- f) Os provetes foram retirados do molde após um mínimo de 24 horas no molde.
- g) Remoção das lâminas de aço.
- h) Limpeza do excesso de adesivo com auxílio de uma espátula e lixa.
- i) Medição da espessura do adesivo e do comprimento de sobreposição utilizando um microscópio de oficina.

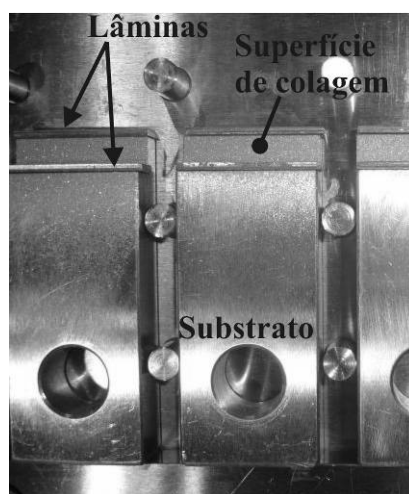


Figura 10.36 – Substrato colocado no molde com respectivas lâminas e indicação da zona de aplicação do adesivo.

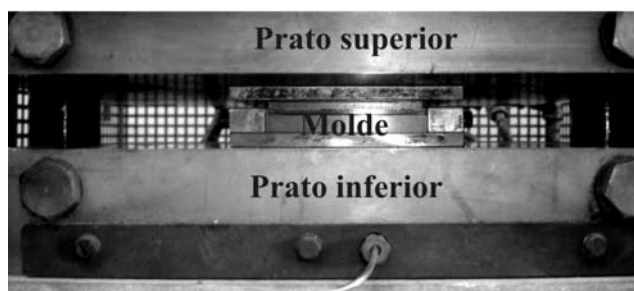


Figura 10.37 – Molde colocado sob pressão na Prensa Intoco®.

A pressão a que o molde esteve sujeito serviu apenas para posicionar correctamente os provetes e não influenciou a espessura do adesivo. A espessura do adesivo é garantida pela folga existente entre as superfícies dos substratos a colar, sendo o seu valor nominal de $0,8 \pm 0,05$ mm.

O comprimento de sobreposição foi, como referido anteriormente, controlado pelas dimensões dos substratos, pelas réguas limitadoras do comprimento do provete (Figura 10.34) e pelas lâminas de aço (Figura 10.38), sendo o seu valor nominal de $5 \pm 0,05$ mm. A Figura 10.39 apresenta um provete TAST após colagem e remoção das referidas lâminas de aço. A espessura do adesivo e o comprimento de sobreposição foram medidos individualmente em todos os provetes através de um microscópio de oficina.

Lâmina de aço

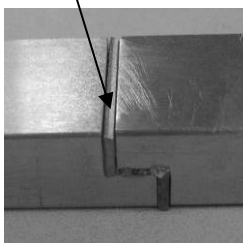


Figura 10.38 – Lâmina de aço para limitar comprimento de sobreposição.

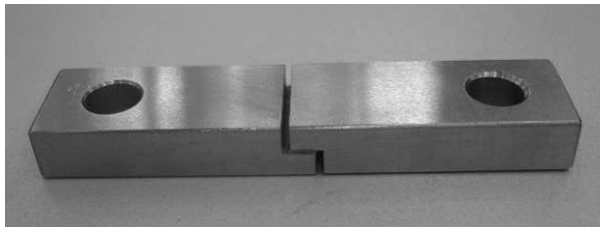


Figura 10.39 – Provette TAST após colagem, remoção da lâmina de aço e do excesso de adesivo.

10.3.3.3 Condições e procedimentos dos ensaios

Os ensaios foram realizados no laboratório de ensaios tecnológicos (LET) da FEUP, numa máquina de ensaios MTS modelo 661.23B-01 (máquina de movimento servo hidráulico com equipada com uma célula de carga de 250 kN). Os provetes foram testados em controlo de deslocamentos a uma velocidade de 0,5 mm/min. Para cada adesivo foram realizados 6 provetes TAST. O provete foi fixado nas amarras por dois pinos de 8 mm de diâmetro e 55 mm de comprimento, com ajustamento deslizante (Figura 10.40). Esta fixação permite diminuir os momentos flectores introduzidos no provete.

Os ensaios TAST são usualmente realizados com um extensómetro para medição do deslocamento longitudinal do provete. No entanto, este tem os seguintes inconvenientes: a

difícil aplicação no provete e a necessidade de correcção, pois mede o deslocamento da junta, incluindo também o deslocamento dos aderentes de aço. Uma forma de ultrapassar este problema é utilizar um sistema de medição que avalie apenas o deslocamento do adesivo. A extensometria óptica baseada na correlação de imagem é uma solução possível [274]. No caso da extensometria resistiva, uma vez que o comprimento inicial do extensómetro (neste caso igual a 25 mm) é superior ao comprimento de ligação (5 mm), é medido o deslocamento do adesivo e também o deslocamento do provete de aço referente aos restantes 20 mm. Nestes casos é frequente realizar uma correcção que permita remover o deslocamento correspondente ao aço do provete e, assim, determinar o deslocamento apenas do adesivo [282]. Esta correcção pode ser realizada experimentalmente usando medições obtidas por sistemas ópticos que avaliam o deslocamento apenas do adesivo [20] ou através de uma análise por elementos finitos [274]. Neste trabalho é utilizada a extensometria resistiva tradicional (extensómetro com comprimento característico de 25 mm) e também um método de extensometria óptica para a obtenção das propriedades elásticas do adesivo ao corte (Figura 10.40). O sistema óptico utiliza uma lente com uma ampliação de 200 \times . A Figura 10.40 ilustra também os sistemas de fixação e posicionamento do extensómetro e da lente do sistema óptico.



Figura 10.40 – Extensómetro fixo ao provete TAST e lente do vídeo microscópio.

No caso do vídeo microscópio, os deslocamentos do adesivo são obtidos com recurso a correlação de pares de imagens correspondentes ao estado inicial (provete não solicitado) e a estados subsequentes de carregamento do provete. Este método tem sido utilizado por Chousal [279], que colaborou nesta parte do trabalho. Com este sistema óptico realizou-se um filme do ensaio e só posteriormente foram retiradas as imagens dos tempos requeridos. A descrição deste método já foi apresentada no capítulo 10.3.2, referente aos ensaios Arcan. Durante os ensaios foram também registados os valores da força medidos pela célula de carga da máquina de ensaio em espaços de tempo constantes. As forças e os deslocamentos possibilitaram a obtenção das curvas tensão/deformação, através das quais foi possível caracterizar as diferentes propriedades dos adesivos ensaiados (G módulo de corte, τ_{\max} tensão de corte e ε_{\max} deformação de corte).

10.3.3.4 Resultados

A Figura 10.41 mostra um exemplo de uma superfície de rotura para um provete TAST colado com o adesivo 3M[®] DP-8005, sendo notória a existência de uma rotura coesiva em toda a superfície de ligação. No caso dos provetes colados com o adesivo Loctite[®] 3030, não se conseguiu testar nenhum provete, uma vez que o processo de remoção das lâminas de aço (Figura 10.38) levou invariavelmente à ocorrência de uma rotura frágil dos provetes. Refere-se que esta operação, consistindo na aplicação de uma leve pancada na lâmina, foi sempre efectuada com o máximo cuidado mas, mesmo assim, não foi possível evitar a rotura frágil dos provetes (Figura 10.42). Devido a este facto, a análise efectuada neste capítulo engloba apenas o adesivo 3M[®] DP-8005.

Refere-se que esta operação, consistindo na aplicação de uma leve pancada na lâmina, foi sempre efectuada com o máximo cuidado, mas não sendo possível mesmo assim evitar a rotura frágil dos provetes (Figura 10.42). Devido a este facto, a análise efectuada neste capítulo engloba apenas o adesivo 3M[®] DP-8005.

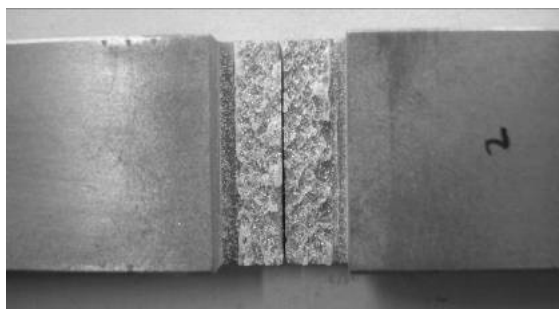


Figura 10.41 – Aspecto da rotura dos provetes TAST com adesivo 3M-DP 8005[®].



Figura 10.42 – Aspecto da rotura dos provetes TAST com adesivo Loctite[®] 3030.

A Figura 10.43 representa as curvas tensão de corte média (τ) – deformação de corte (γ) para os seis provetes TAST colados com o adesivo 3M[®] DP-8005, utilizando apenas o sistema de extensometria resistiva tradicional para cálculo de γ . O valor de τ foi calculado como a força aplicada ao provete dividida pela área de ligação do mesmo. Por outro lado, γ foi obtido pela seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{\varepsilon_x L}{e_A} \quad (\text{Eq. 10.3})$$

onde:

ε_x – deformação longitudinal [mm/mm]

L – comprimento de ligação [mm]

e_A – espessura da camada de adesivo [mm]

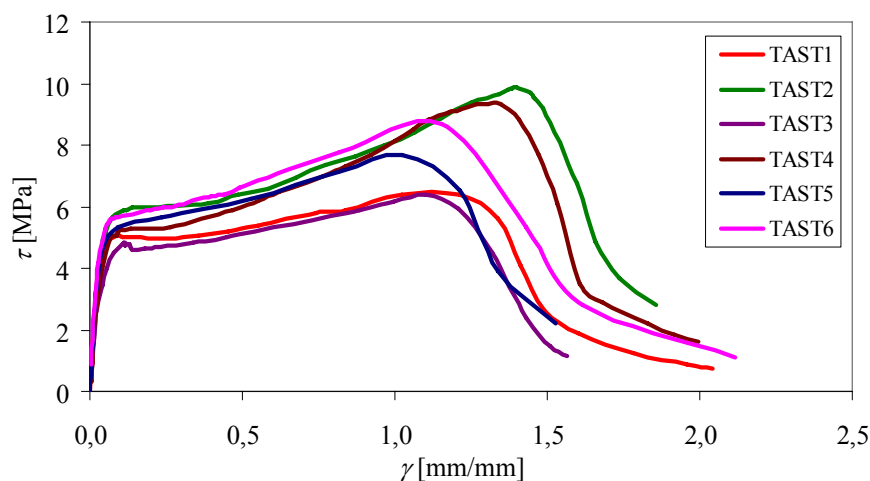


Figura 10.43 – Curvas τ - γ dos provetes TAST com o adesivo 3M-DP 8005® por extensometria resistiva.

A Figura 10.43 evidencia a repetibilidade dos resultados obtidos com este ensaio, a nível de rigidez elástica dos provetes e comportamento plástico até à rotura. Este último caracteriza-se pela plasticidade acentuada a um nível de tensões crescente com o valor de γ até à rotura final.

As figuras seguintes (Figura 10.44, Figura 10.45, Figura 10.46) mostram três exemplos de curvas obtidas, onde é efectuada a comparação entre os métodos de medição de γ por extensometria resistiva tradicional e extensometria óptica. Os resultados obtidos mostram uma concordância muito aceitável entre os dois métodos. Conclui-se que para os materiais utilizados nas juntas (substratos e adesivo), a utilização da correcção ao deslocamento não se revelou indispensável, uma vez que a rigidez dos substratos é muito superior à rigidez do adesivo, podendo assim ser considerada desprezada.

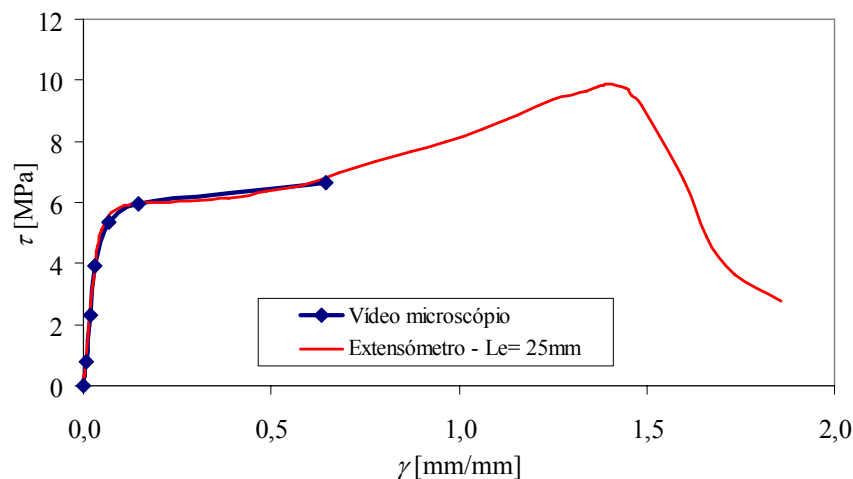


Figura 10.44 – Curva $\tau\gamma$ do provete TAST2 com o adesivo 3M-DP 8005[®] por extensometria resistiva e óptica.

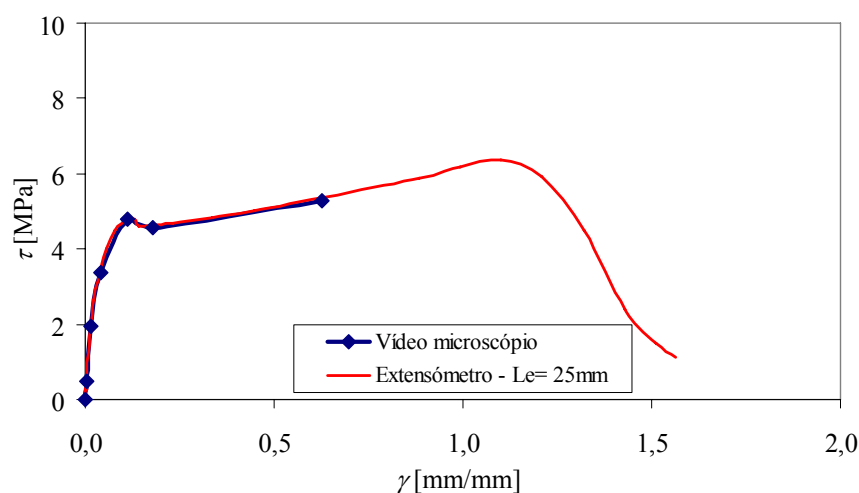


Figura 10.45 – Curva $\tau\gamma$ do provete TAST3 com o adesivo 3M-DP 8005[®] por extensometria resistiva e óptica.

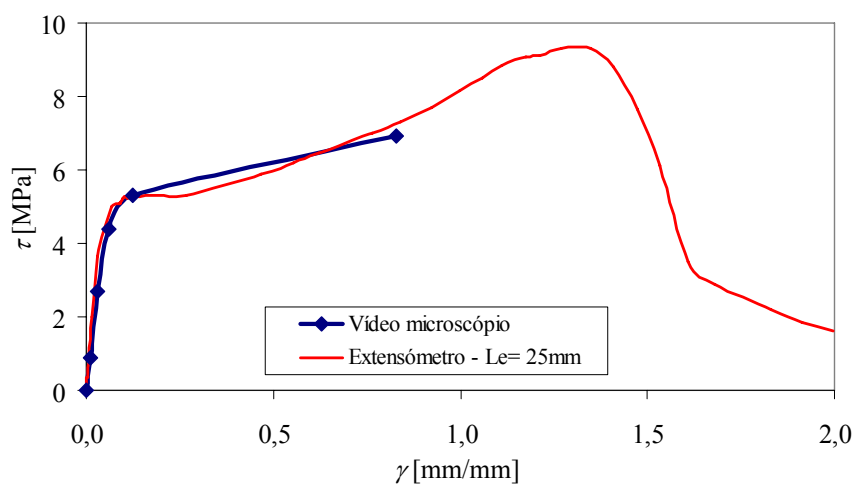


Figura 10.46 – Curva $\tau\gamma$ do provete TAST4 com o adesivo 3M-DP 8005[®] por extensometria resistiva e óptica.

É de salientar que, em termos de resistência ao corte máxima suportada pelo adesivo (τ_{\max}), obteve-se um valor médio de $8,06 \pm 1,49$ MPa. A Tabela 10.5 apresenta os valores médios de G e respectivos desvios padrão para os dois métodos de medição de deslocamentos considerados: extensometria resistiva e óptica. É apresentada também a diferença relativa entre os valores de G pelos dois métodos, relativamente ao método por extensometria resistiva. Registaram-se valores muito próximos de G obtidos pelos dois métodos, com uma diferença de 3,05%. Estes resultados mostram que a utilização do extensómetro resistivo permite obter resultados precisos sem ser efectuada a correcção do deslocamento dos substratos, para os materiais de substrato e adesivo considerados. Isto deve-se à diferença de rigidez muito significativa entre estes dois materiais. Para adesivos mais rígidos, a correcção deve ser efectuada, para evitar a adulteração de resultados decorrente da deformação dos substratos [284].

Tabela 10.5 – Valores médios de G e respectivos desvios padrão pelos dois métodos de medição de deslocamentos considerados: extensometria resistiva e óptica.

	G [MPa]	Desvio padrão
Extensometria resistiva	194,94	24,46
Extensometria óptica	189,00	28,14
Diferença [%]	3,05	

10.3.3.5 Conclusões

Neste capítulo tentou-se avaliar o comportamento mecânico de dois adesivos acrílicos, o adesivo 3M[®] DP-8005 e o adesivo Loctite[®] 3030, pelo ensaio *Thick Adherend Shear Test*. De facto, os provetes colados com adesivo Loctite[®] 3030 fracturaram antes de ensaiar, devido à sua natureza frágil. Como tal, apenas se apresentaram os resultados relativos ao adesivo 3M[®] DP-8005. Foram utilizados dois métodos distintos para a medição dos deslocamentos da camada de adesivo. O primeiro método consistiu na utilização de um extensómetro resistivo, neste caso com comprimento característico de 25 mm. Este método tem uma limitação, derivada da medição do deslocamento longitudinal ao longo de um comprimento superior ao comprimento da camada de adesivo. Como resultado, este deslocamento inclui uma componente de deformação do adesivo e outra dos substratos. Para obter a componente de deformação do adesivo, é usual aplicar-se uma correcção aos valores obtidos. No entanto, neste caso, a correcção não foi considerada. O segundo método consistiu na utilização de um sistema óptico de medição de deslocamentos na camada de adesivo que, além de evitar os problemas associados à colocação do extensómetro, elimina a componente da deformação dos substratos nas suas leituras. Os resultados obtidos evidenciaram uma repetibilidade aceitável em termos G e τ_{\max} . A comparação entre os valores de G obtidos pelos métodos de extensometria resistiva e óptica permitiu concluir que neste caso, ao terem sido obtidos

resultados próximos, a influência da deformação dos substratos na deformação total da junta é diminuta, pelo que, para os materiais em questão (substratos e adesivo) se pode desprezar a correcção aos deslocamentos normalmente efectuada nestes ensaios.

Obteve-se valores próximos de $\tau_{\text{máx}}$ pelos ensaios TAST (média de 8,06 MPa) e Arcan (média de 8,62 MPa), sendo ligeiramente superiores para os provetes maciços ensaiados pelo método Arcan. No entanto, os valores de G revelaram uma tendência inversa, com o método TAST a apresentar valores médios de 194,94 e 189,0 MPa pelos dois métodos de medição das deformações utilizados, sendo ligeiramente superiores ao valor médio de 171,37 MPa, obtido pelo método de ensaio Arcan.

10.4 Ensaios *Double Cantilever Beam* (DCB)

10.4.1 Introdução

As juntas adesivas estão a ser cada vez mais utilizadas devido às suas características interessantes, comparativamente com os métodos tradicionais, como a soldadura, a rebitação ou a ligação aparafusada. As juntas adesivas comportam-se bem sob cargas cíclicas ou de fadiga, permitem a ligação de materiais diferentes e apresentam menores concentrações de tensões. Para aumentar a confiança dos projectistas, importa prever com precisão a sua resistência mecânica. Neste contexto, as abordagens pela Mecânica da Fractura apresentam algumas vantagens significativas relativamente aos métodos baseados na Resistência dos Materiais. Estes últimos não fornecem uma descrição rigorosa do comportamento das estruturas quando estas apresentam singularidades de tensões. A abordagem pela Mecânica da Fractura é frequentemente aplicada por uma análise energética. De facto, Kinloch [5] refere que o critério energético é vantajoso relativamente à utilização de factores de intensidade de tensão. Por um lado, a taxa de libertação de energia tem um significado físico importante, relacionado com a absorção de energia. Em segundo lugar, a determinação do factor de intensidade de tensão não é fácil, nomeadamente quando a fenda propaga na ou perto de uma interface. No contexto da previsão da resistência de juntas adesivas pelos métodos da Mecânica da Fractura, a determinação das taxas críticas de libertação de energia (G_{Ic}) dos adesivos usados nestas ligações adquire uma relevância especial.

Diversos autores abordaram recentemente o tema da determinação da taxa crítica de libertação de energia em modo puro I (G_{Ic}) de camadas finas de adesivo em juntas coladas. A maioria dos trabalhos publicados sobre caracterização à fractura em modo puro I utiliza o ensaio *Double Cantilever Beam* (DCB) [256, 285-289]. Para os restantes modos de solicitação, outros métodos de ensaio estão disponíveis. Em modo puro II o ensaio *End-Notched Flexure* (ENF) é o mais difundido [258], enquanto que em modo puro III o teste *Edge-Crack Torsion* (ECT) pode ser utilizado [290]. As principais vantagens do ensaio DCB incluem a sua simplicidade e a possibilidade de obter G_{Ic} matematicamente, usando a Teoria das Vigas [291]. No entanto, para medir G_{Ic} de forma rigorosa, alguns aspectos devem ser tomados em consideração. Um dos problemas possíveis associados a este ensaio é a propagação instável da fenda [285, 286], o que dificulta a medição do seu comprimento durante o ensaio. Noutros casos, a ponta da fenda pode não ser claramente visível, dependendo do adesivo utilizado, apesar da utilização de técnicas de ampliação ou mesmo de camadas de vernizes frágeis utilizadas para uma melhor visualização da fenda. Estes aspectos podem induzir erros significativos na derivada da flexibilidade relativamente ao comprimento de fenda (dC/da) usada no Método da Calibração da Flexibilidade. Por outro lado, a energia dissipada na Zona de Processo de Fractura (ZPF) pode ser significativa, nomeadamente para

adesivos dúcteis [292], o que implica que os métodos baseados na teoria das vigas utilizados sem quaisquer correcções subestimam o valor de G_{Ic} destes adesivos.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na determinação de G_{Ic} dos adesivos acrílicos estudados neste trabalho: 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030.

A determinação dos valores de G_{Ic} é de extrema importância, para a aplicação dos métodos da Mecânica da Fractura à previsão da resistência de juntas coladas com estes adesivos. A determinação de G_{Ic} descrita neste capítulo foi realizada segundo as especificações da norma ASTM D3433-99 [293] que, entre outras directivas, especifica a utilização de provetes de dimensões bem definidas e com substratos de aço. Neste trabalho foi avaliada a influência das condições de aplicação e cura do adesivo durante a fabricação dos provetes na adesão deste aos substratos, de forma a determinar as condições ideais conducentes a uma rotura coesiva da camada de adesivo. Esta é uma condição essencial para a correcta caracterização de G_{Ic} do adesivo considerado.

10.4.2 Provetes

Os provetes foram fabricados a partir de substratos de aço CK45 tratados e rectificados. A geometria e dimensões do provete DCB encontram-se na Figura 10.47. Refira-se que, neste trabalho, as superfícies a ligar foram granalhadas, para uma correcta limpeza e adesão do adesivo aos substratos. A rugosidade dos provetes foi medida em vários pontos das superfícies granalhadas, tendo-se obtido valores de R_a próximos de $2,6\ \mu\text{m}$ (Anexo 10). Após esta operação, as superfícies a ligar foram devidamente limpas com ar comprimido e desengorduradas com acetona pouco tempo antes da aplicação do adesivo.

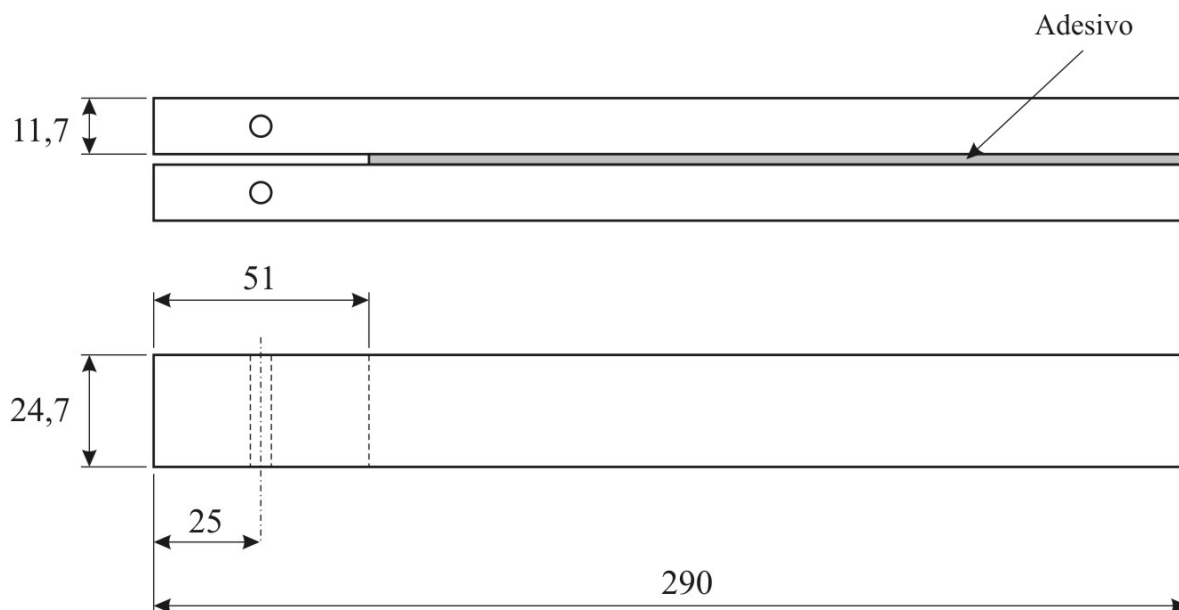


Figura 10.47 – Geometria e dimensões (em mm) do provete DCB (ASTM D3433-99).

Para a determinação de G_{Ic} , foram testadas as seguintes condições de aplicação e cura do adesivo:

- **Condição A:** aplicação de adesivo apenas num dos substratos, seguida de colocação do outro substrato, e cura a 70°C conforme Figura 10.48;
- **Condição B:** aplicação de adesivo simultaneamente nos dois substratos, seguida de montagem do provete, e cura a 70°C conforme Figura 10.48;
- **Condição C:** aplicação de adesivo simultaneamente nos dois substratos, seguida de montagem do provete, e cura à temperatura ambiente.

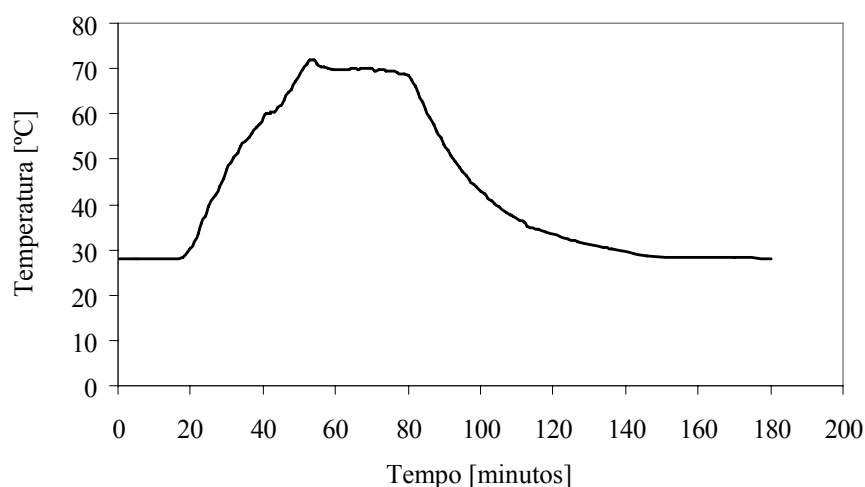


Figura 10.48 – Ciclo de temperatura aplicado aos provetes DCB (condições A e B).

Antes da aplicação do adesivo, um dos substratos foi colocado num molde que garante o posicionamento e alinhamento dos provetes através de pinos (Figura 10.49). Foram também utilizadas fitas de aço calibradas para garantir a espessura desejada para a camada de adesivo. A espessura total das fitas de aço calibradas foi de 0,15 mm, tendo estas sido colocadas em ambas as extremidades das superfícies a colar, para garantir uma espessura final da camada de adesivo de aproximadamente 0,2 mm. Esta diferença deve-se à fuga de adesivo para as fitas, o que aumenta sempre ligeiramente a espessura final do adesivo. Os 0,15 mm foram obtidos por três lâminas de 0,05 mm cada, sendo que na extremidade da fenda, a cinta de aço intermédia foi colocada ligeiramente saliente relativamente às adjacentes para a simulação da pré-fenda (Figura 10.50). A Figura 10.51 mostra um substrato de um provete DCB após a aplicação do adesivo. Após esta operação e da montagem do provete, o molde foi colocado numa prensa (Figura 10.52), aplicando uma pressão de 1 MPa durante o ciclo de cura. A Figura 10.53 ilustra um provete DCB após ligação adesiva dos substratos. Após a colagem dos substratos, foi aplicado líquido corrector ao longo da camada de adesivo (Figura 10.54), para facilitar a medição do comprimento de fenda durante o ensaio.

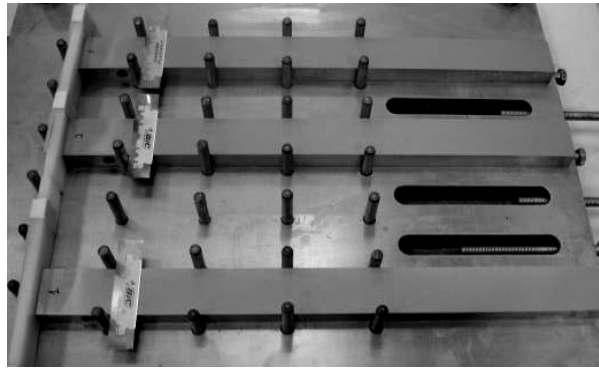


Figura 10.49 – Colocação de três substratos no molde.

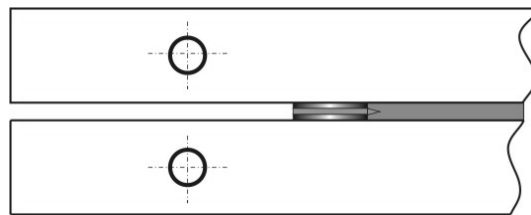


Figura 10.50 – Lâminas de aço para garantir a espessura do adesivo desejada e simular a pré-fenda.

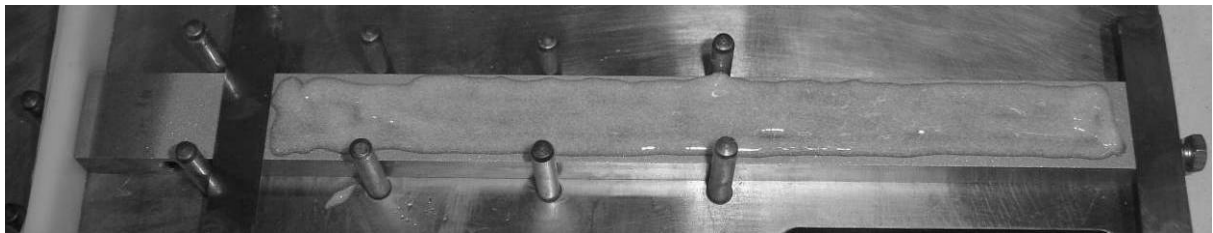


Figura 10.51 – Substrato de um provete DCB após aplicação do adesivo.

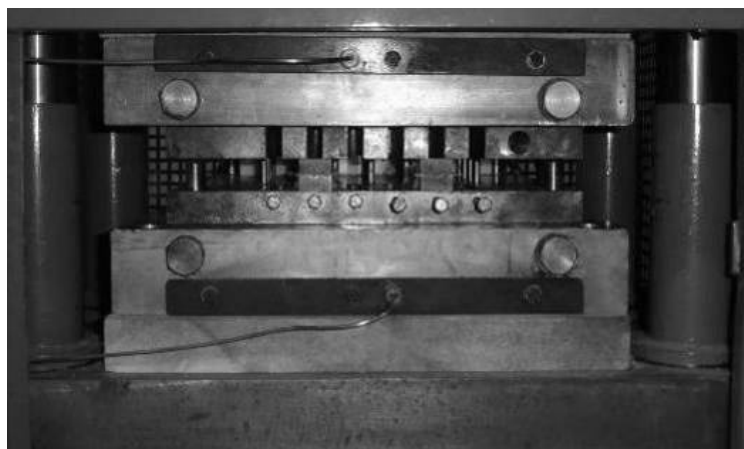


Figura 10.52 – Molde com provetes DCB colocado na prensa.

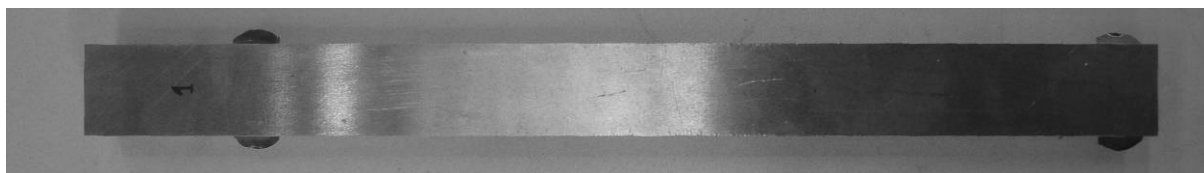


Figura 10.53 – Provete DCB após ligação adesiva dos substratos.

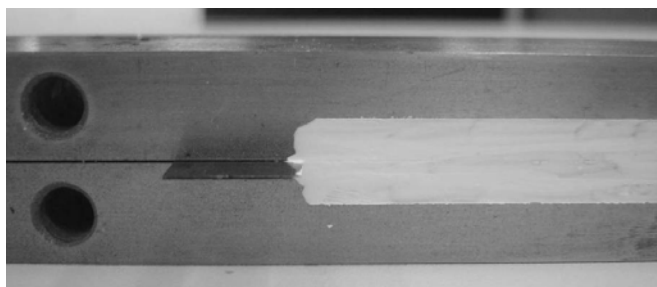


Figura 10.54 – Pintura da zona do adesivo com tinta correctora para facilitar a monitorização do comprimento da fenda.

10.4.3 Condições e procedimento dos ensaios

A determinação do valor de G_{Ic} para o adesivo acrílico 3M[®] D-P8005 foi realizada segundo as directivas da norma ASTM D3433-99. A norma especifica que os provetes devem ser ensaiados com uma humidade relativa de $50 \pm 4\%$ e temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, condições que foram respeitadas. Os testes foram realizados em controlo de deslocamentos a uma velocidade de 1 mm/min numa máquina de ensaios hidráulica MTS modelo 661.23B-01 (Figura 10.55). A aplicação da força é efectuada por intermédio de pinos. Na face lateral dos provetes, na zona do adesivo, o provete é revestido por uma película de tinta correctora para uma melhor visualização da extremidade da fenda. É ainda colada uma escala por cima do adesivo para auxiliar à medição da posição da fenda em cada fase do ensaio. A medição deste valor é efectuada com o auxílio de duas lunetas, uma de cada lado do provete, guiadas por um mecanismo que possui uma régua digital de medição Mitutoyo com uma precisão de 0,01 mm. Para a determinação de cada valor de comprimento de fenda, era considerada a média do valor medido em cada um dos lados do provete. Foram testados três provetes para cada condição de ensaio.



Figura 10.55 – Provete DCB fixo nas amarras da máquina de ensaios MTS.

O método preconizado pela norma é de seguida explicado, com o auxílio da Figura 10.56. Após o ensaio ser iniciado, deve-se aplicar carga até ser atingido o ponto A (ponto correspondente ao crescimento rápido da fenda no provete). Neste ponto, deve-se suspender o ensaio, seguindo o crescimento da fenda até esta parar (quando a força atingir um valor constante). Os seguintes valores devem ser registados:

- Carga para início de propagação da fenda, L_{\max} [N] (corresponde ao ponto A na Figura 10.56);
- Distância entre o eixo dos pinos que efectuem a aplicação da carga e a posição estacionária da fenda [mm].

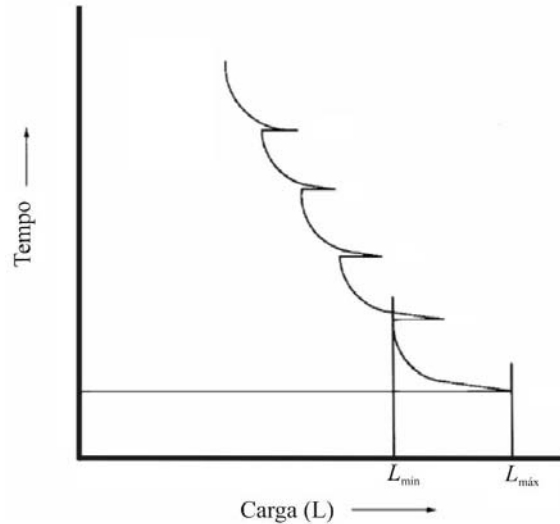


Figura 10.56 – Curva típica força-tempo do ensaio DCB (ASTM D3433-99).

Este procedimento deve ser repetido pelo menos cinco vezes para cada provete. O cálculo de G_{Ic} (em J/m^2) é efectuado pela seguinte expressão:

$$G_{Ic} = \frac{4L_{\max}^2 (3a^2 + h^2)}{EB^2h^3} \quad (\text{Eq. 10.4})$$

onde:

L_{\max} = Carga para início de propagação da fenda [N];

E = Módulo de elasticidade longitudinal dos substratos [MPa];

B = Largura do provete [mm];

a = Distância entre o eixo dos pinos que efectuem a aplicação da carga e a posição estacionária da fenda [mm];

h = Espessura de cada substrato [mm].

Neste trabalho, foram utilizadas as dimensões dos provetes apresentadas na Figura 10.47 e um valor de E de 210000 MPa.

10.4.4 Resultados

As superfícies de rotura para os provetes da condição A, B e C são mostradas na Figura 10.57, Figura 10.58 e Figura 10.59, respectivamente. Observa-se que no primeiro caso a rotura é essencialmente adesiva, isto é, na interface adesivo/substrato, o que significa que as condições utilizadas na preparação do provete não são adequadas à determinação de G_{Ic} do adesivo. A

Figura 10.57 (b) mostra um pormenor a superfície de rotura obtida com a condição A. Nesta figura são perfeitamente visíveis pequenas zonas com adesivo mas o que predomina é a superfície do substrato isenta de adesivo. Neste caso o adesivo não desenvolve a sua resistência máxima durante o ensaio, devido a uma interface com o substrato de características mecânicas inferiores às propriedades coesivas do adesivo. Por outro lado, para as condições B e C as roturas foram coesivas, sendo visível nas figuras respectivas uma película de adesivo em ambos os substratos. Na Figura 10.60, Figura 10.61 e Figura 10.62 apresentam-se exemplos de curvas força-deslocamento ($P-\delta$) para cada uma das condições testadas.

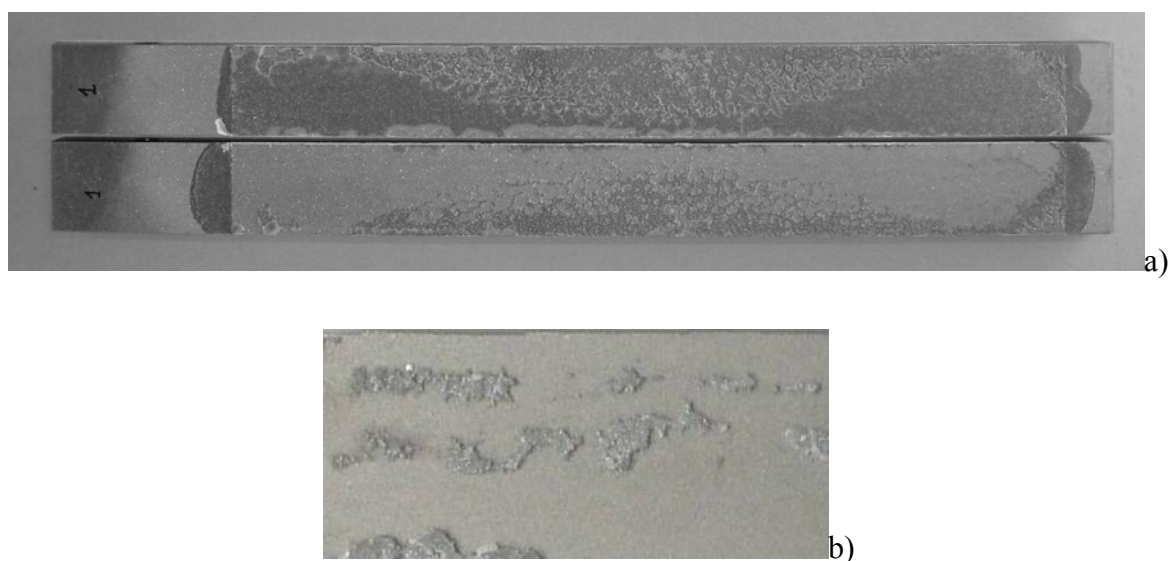


Figura 10.57 – Aspecto geral das superfícies de rotura para um provete da condição A (a) e um pormenor da superfície de rotura (b).

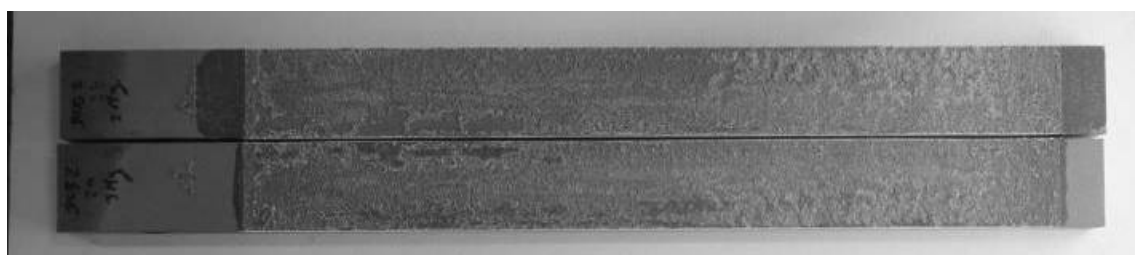


Figura 10.58 – Superfícies de rotura para um provete da condição B.



Figura 10.59 – Superfícies de rotura para um provete da condição C.

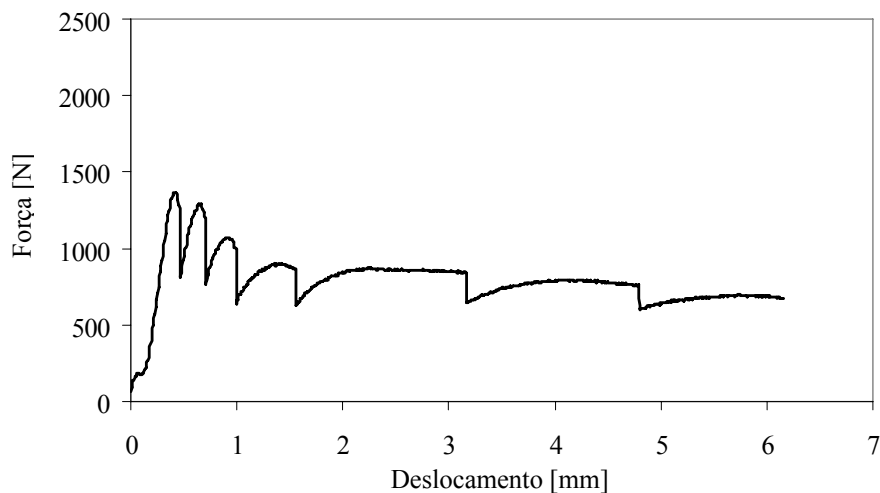


Figura 10.60 – Curva P - δ para um provete da condição A.

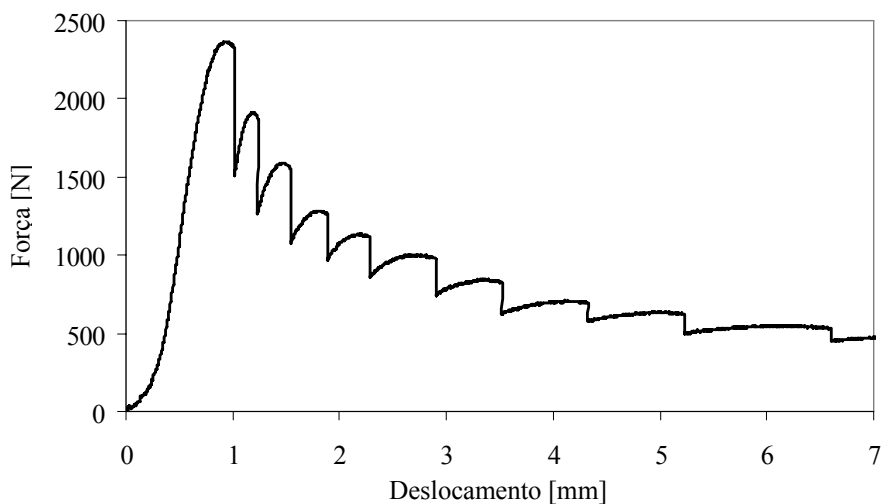


Figura 10.61 – Curva P - δ para um provete da condição B.

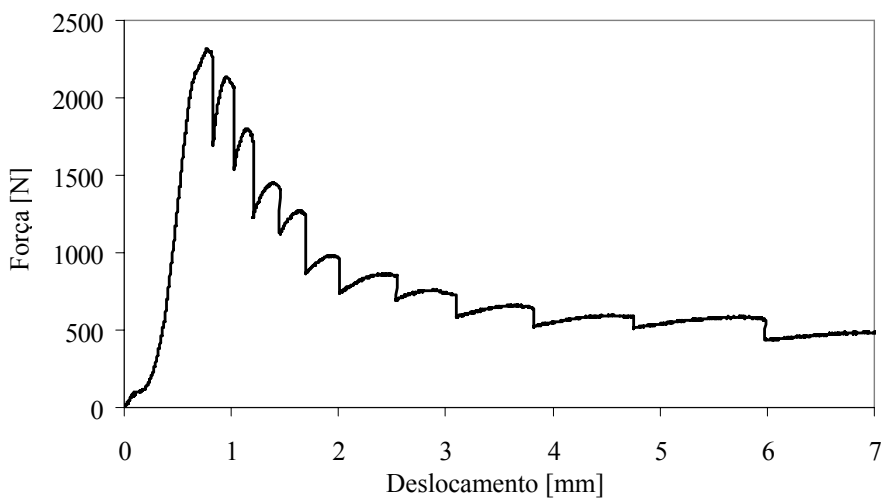


Figura 10.62 – Curva P - δ para um provete da condição C.

A Tabela 10.6 apresenta um resumo dos valores de G_{Ic} para as condições B e C de aplicação e cura do adesivo. Os valores correspondentes à condição A não são incluídos, uma vez que não retratam o valor de G_{Ic} do adesivo mas da sua interface com o substrato, com características mecânicas inferiores devido às condições inadequadas de fabricação dos provetes. Obtiveram-se valores muito próximos entre as condições B e C, embora ligeiramente superiores para a condição C, onde os provetes foram curados à temperatura ambiente. Como causas desta pequena diferença, realçam-se uma cura mais rápida a 70°C do que à temperatura ambiente, dificultando a interacção química do adesivo com os substratos e o preenchimento das cavidades originadas pela granalhagem, e uma possível degradação do adesivo com a temperatura durante a cura.

Tabela 10.6 – Valores médios de G_{Ic} e desvios padrão (em J/mm²) para as condições B e C.

Condição B		Condição C	
G_{Ic}	Desvio padrão	G_{Ic}	Desvio padrão
1,12	0,19	1,36	0,16

Nos ensaios DCB realizados com o adesivo Loctite® 3030 a rotura foi sempre coesiva (Figura 10.63) indiciando uma boa adesão aos substratos de aço. Contudo, a propagação da fenda foi praticamente instantânea, percorrendo o comprimento total do provete, não permitindo a obtenção de curvas ($P-\delta$) adequadas para a determinação do valor de G_{Ic} . Por este motivo, podemos concluir que este adesivo oferece uma resistência muito baixa à propagação de uma fenda em modo I. Além disso, tal como verificado nos ensaios de tracção, corte e TAST, apresentados nos sub-capítulos anteriores, também nos ensaios DCB este adesivo da Loctite® apresentou um comportamento bastante frágil.



Figura 10.63 – Superfícies de rotura de três provetes DCB em que o adesivo utilizado foi o Loctite® 3030.

10.4.5 Conclusões

Neste capítulo determinou-se a taxa crítica de libertação de energia em modo puro I de um adesivo acrílico (3M[®] DP-8005) formulado para colagem de plásticos especialmente difíceis de colar, devido à sua baixa energia de superfície e natureza das superfícies quimicamente inerte. A determinação da taxa crítica de libertação de energia é de extrema importância, para a aplicação dos métodos da Mecânica da Fractura à previsão da resistência de juntas coladas com este adesivo. A determinação do seu valor foi efectuada segundo as especificações da norma ASTM D3433-99. Entre outras directivas, é necessária a utilização de provetes de dimensões bem definidas e com substratos de aço. Neste trabalho foi avaliada a influência das condições de aplicação e cura do adesivo durante a fabricação dos provetes na adesão deste aos substratos, de forma a determinar as condições ideais conducentes a uma rotura coesiva da camada de adesivo. Esta é uma condição essencial para a correcta caracterização da taxa crítica de libertação de energia em modo puro I do adesivo considerado. Testaram-se três procedimentos alternativos: aplicação de adesivo apenas num dos substratos, seguida de colocação do outro substrato, e cura a 70°C, e aplicação de adesivo simultaneamente nos dois substratos, seguida de montagem do provete, e cura a 70°C ou à temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostraram que a aplicação de adesivo apenas num dos substratos seguida de colocação do outro substrato não é adequada, uma vez que os resultados obtidos não retratam a taxa crítica de libertação de energia do adesivo mas da sua interface com o substrato, com características mecânicas inferiores, uma vez que se obtiveram roturas essencialmente adesivas. Contrariamente, para a aplicação de adesivo simultaneamente nos dois substratos seguida de montagem do provete DCB obtiveram-se roturas coesivas e, portanto, valores representativos da taxa crítica de libertação de energia do adesivo. Os resultados ligeiramente superiores para a cura à temperatura ambiente (1,36 J/mm²) comparativamente à cura a 70°C (1,12 J/mm²), são atribuídos a uma cura mais rápida a 70°C do que à temperatura ambiente, dificultando a interacção química do adesivo com o substrato e o preenchimento das cavidades originadas pela granalhagem, e a uma possível degradação do adesivo com a temperatura durante a cura.

Com o adesivo Loctite[®] 3030 a rotura dos provetes DCB ocorreu pelo interior do adesivo (rotura coesiva), revelando uma boa adesão às superfícies de aço dos substratos. Contudo, a determinação da taxa crítica de libertação de energia em modo puro I deste adesivo não foi possível porque, nos ensaios DCB realizados, a propagação da fenda foi praticamente instantânea. Este comportamento permite concluir que este adesivo apresenta uma fraca resistência à propagação de uma fenda em modo I.

10.5 Determinação da temperatura de transição vítrea

10.5.1 Introdução

No aquecimento ou no arrefecimento, os polímeros passam por várias etapas a que vulgarmente estão associadas “temperaturas de transição”, para as quais são observáveis alterações de comportamento (variação do módulo de elasticidade, da entalpia ou do volume específico, por exemplo). Consideremos a Figura 10.64, representativa da variação do volume específico (V_e) com a temperatura. Ao aquecer um polímero amorfo ou um polímero semi-cristalino, chega-se à temperatura de transição vítrea (T_g), que marca a mudança de um comportamento rígido para um comportamento caracterizado pelo amolecimento, e que se reflecte numa alteração do declive da curva V_e - T (Figura 10.64). A esta temperatura o módulo reduz-se consideravelmente e os polímeros passam a exibir ductilidade e facilidade de deformação. Continuando a aumentar a temperatura atinge-se o estado de líquido viscoso, a uma temperatura designada por temperatura de fusão (T_m).

A T_g é uma característica dos polímeros inteiramente amorfos ou que apresentam zonas amorfas. Idealmente, um polímero totalmente cristalino não apresenta temperatura de transição vítrea. Quando estes se aproximam da sua temperatura de fusão sofrem um colapso catastrófico da sua estrutura, passando a um estado de líquido viscoso, com o consequente aumento brusco do seu volume específico.

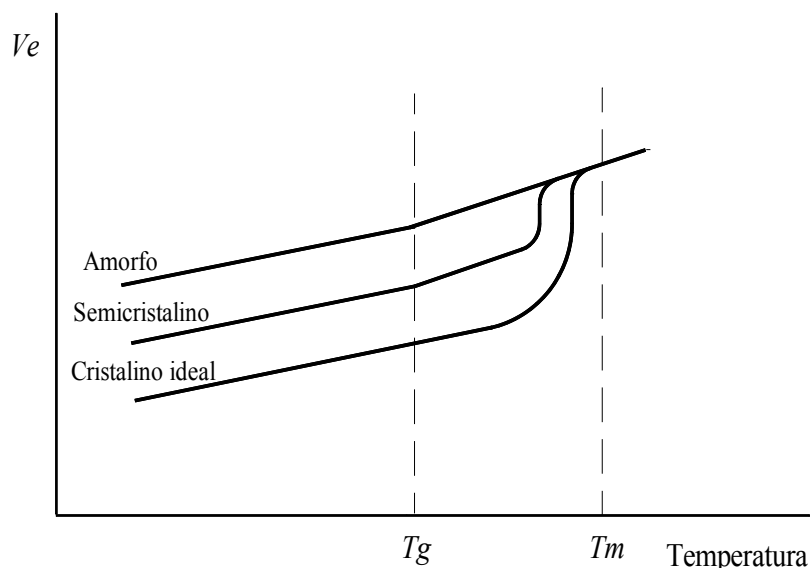


Figura 10.64 – Variação do volume específico de um polímero com a temperatura [3].

A Tabela 10.7 apresenta as temperaturas de transição vítrea e de fusão para diversos polímeros.

Tabela 10.7 – Temperaturas de transição vítrea e de fusão para alguns polímeros [6].

Material	T_g [°C]	T_m [°C]
Polietileno de baixa densidade	-110	115
Poli-tereftalato de etileno	-97	327
Polietileno de alta densidade	-90	137
Polipropileno	-18	175
Nylon 6,6	57	265
Poliéster (PET)	69	265
Policloreto de vinilo	87	212
Polietireno	100	240
Policarbonato	150	265

Os polímeros termoendurecíveis não apresentam fusão. Expostos a temperaturas elevadas, degradam-se de forma irreversível. A sua T_g é controlada pelo grau de reticulação da estrutura e, normalmente, as alterações são muito menos acentuadas do que nos termoplásticos.

O conhecimento da T_g tem particular interesse porque, para os polímeros total ou parcialmente amorfos, esta temperatura, tal como já foi referido, marca a mudança de um comportamento rígido para um comportamento caracterizado pelo amolecimento. Acima da T_g , o polímero torna-se dúctil e facilmente deformável. A T_g está relacionada com as regiões amorfas dos polímeros e, a nível molecular, pode ser interpretada em termos de viabilidade de movimento molecular, sendo resultado do rearranjo em larga escala dos segmentos de cadeias poliméricas. Portanto, a nível molecular, abaixo da T_g as cadeias poliméricas não possuem energia interna suficiente para se deslocarem umas em relação às outras. Com o aumento da temperatura, o espaço que não é ocupado pelas moléculas do polímero, chamado de volume livre, torna-se maior. Tal facto possibilita o movimento molecular, ocasionando mudanças nas propriedades do polímero, que ocorre na T_g .

O termo *análise térmica* abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física ou química de uma substância (amostra) e/ou de seus produtos de reacção é medida qualitativa ou quantitativamente em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [294-296].

A análise térmica, que engloba a determinação da T_g , compreende um conjunto de técnicas experimentais, nomeadamente análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), análise térmica diferencial (DTA), análise termomecânica (TMA) e análise mecânica dinâmica (DMA) [296]. As técnicas por TGA pretendem medir as alterações

mássicas de uma dada amostra, ao contrário das técnicas de DTA e DSC, cujo objectivo consiste na medição das alterações da sua energia. Nestes dois últimos métodos, o termo “diferencial” significa que as medições envolvem não só uma dada substância (amostra), mas também um material de referência. Uma determinada propriedade da amostra, é continuamente medida ao longo do tempo, numa gama de temperaturas pré-estabelecida.

Os registos termográficos são afectados pelas condições de análise, nomeadamente da amostra (massa, volume e forma física), da metodologia da preparação (moagem, corte, empacotamento), do material dos cadinhos, da taxa de aquecimento e da atmosfera de análise [296, 297]. A selecção da metodologia mais apropriada é essencial à qualidade dos resultados obtidos, e depende essencialmente da amostra em questão.

10.5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

(Thermogravimetric Analysis)

A termogravimetria é um ramo da análise térmica que examina a alteração da massa de uma determinada amostra em função da gama de temperaturas estudadas, para um processo dinâmico, ou em função do tempo num processo isotérmico [296]. As curvas de TGA são registadas com o auxílio de uma termobalança, uma combinação de uma balança electrónica com um forno, associados a um programador de temperaturas e um termopar [298]. A microbalança deverá registar, com precisão e reprodutibilidade, as alterações na massa de uma amostra, nas condições experimentais definidas, permitindo medir a quantidade de água absorvida pelo material e a velocidade com que esta evapora (velocidade de evaporação).

As amostras devem ter tamanhos pequenos, de forma a diminuir as limitações à transferência de massa e calor (variações térmicas), melhorando assim a reprodutibilidade. A amostra deve também ser o mais compacta possível no interior dos cadinhos, para minimizar o número de vazios entre as partículas da amostra, dado que a condutividade térmica do ar é geralmente muito baixa quando comparada com a amostra. Devem ser consideradas o maior número possível de amostras na obtenção da média dos resultados. A amostra deve ser o mais homogénea possível, pois se a sua forma não for regular, esta pode deformar-se durante o aquecimento, aumentando o nível de ruído na linha de base da amostra.

É frequentemente utilizado um gás de purga de modo a evitar que os subprodutos de reacção permaneçam na câmara. Quando está envolvido carbono no processo de decomposição, é aconselhável o uso de atmosfera inerte, para evitar a oxidação de carbono residual ou monóxido de carbono [297]. O caudal de gás de purga influencia as características da linha de base do aparelho. Quando o caudal é demasiado elevado, a linha de base do instrumento torna-se instável. Flutuações no caudal alteram o gradiente da linha de base. O uso de gás de purga também evita que o vapor de água libertado por certos materiais reaja com o alumínio

dos cadinhos, formando hidróxido de alumínio, podendo alterar o perfil térmico [298]. O caudal de gás recomendado é 20-50 ml/min [299].

A análise TGA fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição de substâncias e também sobre o estudo da eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar a estabilidade térmica e oxidativa destes [300-302].

10.5.1.2 Análise térmica diferencial (DTA)

(Differential Thermal Analysis)

A DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a amostra e o material de referência são submetidos a um ciclo controlado de temperatura, sendo registrada a curva térmica diferencial ou DTA. Nesta curva, as diferenças de temperatura (ΔT) devem ser colocadas no eixo das ordenadas, com as reacções endotérmicas voltadas para baixo e t (tempo) ou T (temperatura) no eixo das abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita [295].

Assim, na DTA é avaliada a variação da temperatura da amostra em relação a um material que não apresente variação de absorção ou libertação de calor (termicamente inerte), a referência ou padrão [303].

A Figura 10.65 mostra o princípio de funcionamento da técnica DTA, considerando um ciclo de aquecimento. No interior do equipamento são colocados os dois porta-amostras (da amostra e da referência), sendo o sistema aquecido por uma única fonte de aquecimento.

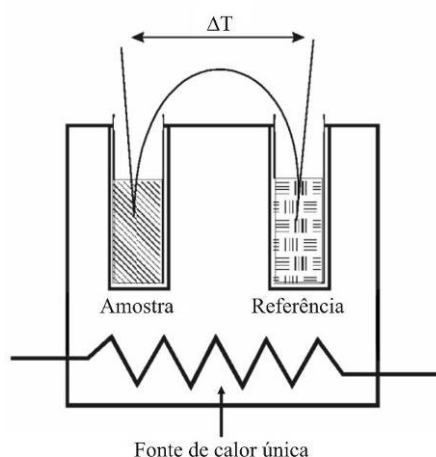


Figura 10.65 – Representação esquemática do funcionamento da técnica DTA.

A amostra é colocada no equipamento e aquecida a uma velocidade de aquecimento uniforme. A temperatura da amostra é monitorizada por meio de um termopar e comparada com a temperatura da referência inerte, a qual está submetida ao mesmo programa de aquecimento.

A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente uma cápsula vazia. À medida que processa o aquecimento a uma velocidade constante, a temperatura da amostra (T_a) e da referência (T_r) irão se manter iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a variação for exotérmica, a amostra irá libertar calor e T_a será maior que T_r por um curto período de tempo. No caso da variação ser endotérmica, T_a será temporariamente menor que T_r [303].

A diferença de temperatura num dado instante (ΔT) é dada pela temperatura da amostra (T_a) subtraída da temperatura da referência (T_r):

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (\text{Eq. 10.5})$$

Caso não ocorra um fenómeno físico ou químico, observa-se uma recta paralela ao eixo do tempo ou temperatura. Um processo exotérmico é representado por um pico voltado para cima, Figura 10.66 (a); enquanto um processo endotérmico é representado por um pico voltado para baixo Figura 10.66 (b).

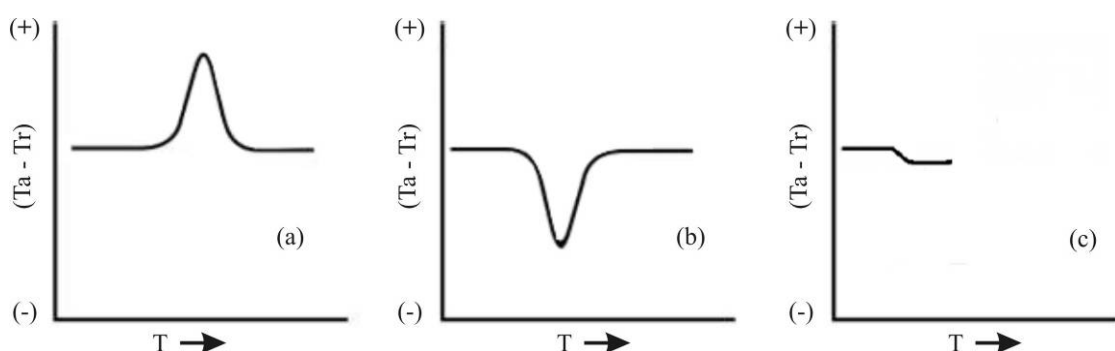


Figura 10.66 – Curva esquemática de aquecimento quando ocorre processo exotérmico (a), quando ocorre processo endotérmico (b) e quando ocorre uma variação na capacidade calorífica, para um sistema térmico diferencial (c).

Assim, com a técnica DTA o valor de ΔT é registado num gráfico, geralmente em função da temperatura (T), e mudanças na amostra, tais como fusão e cristalização são registadas sob a forma de picos. Um terceiro pico de variação pode ser detectado, uma vez que as capacidades caloríficas da amostra e da referência são diferentes. Neste caso, ΔT nunca será realmente igual a zero, e uma variação na capacidade calorífica causará o deslocamento na linha-base, como mostrado na Figura 10.66 (c). O exemplo mais conhecido e importante, no caso de amostras poliméricas, é o associado com a T_g .

A técnica DTA permite detectar outras mudanças que podem ocorrer na amostra, como por exemplo decomposição, reticulação e registos indicadores da existência de formas polimórficas [303]. Contudo, como o valor de ΔT medido no DTA é uma função da condutividade térmica e da densidade da amostra, a análise não é quantitativa em termos de calor envolvido nas variações de temperatura. O registo fornece somente os valores das

temperaturas nas quais ocorrem as mudanças na amostra, e se essas transformações são endotérmicas ou exotérmicas, ou ainda se ocorre apenas uma variação na capacidade calorífica. Para suprir a carência de informações do DTA, foi desenvolvido um procedimento alternativo conhecido como calorimetria diferencial de varrimento (DSC). As curvas obtidas por meio desta técnica são semelhantes às do DTA, mas representam realmente a quantidade de energia eléctrica fornecida para o sistema, e não apenas ΔT . Assim, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. Esta técnica será apresentada, de uma forma resumida, no sub-capítulo seguinte.

10.5.1.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

(Differential Scanning Calorimetry)

A DSC é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material referência, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidos a um ciclo controlado de temperatura. De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria diferencial de varrimento com compensação de potência (DSC com compensação de potência) e calorimetria diferencial de varrimento com fluxo de calor (DSC com fluxo de calor) [295].

A técnica DSC permite medir a energia necessária ao estabelecimento do equilíbrio térmico entre uma amostra e um material inerte de referência. Com este processo, e recorrendo a um número mínimo de amostras, podemos obter informações qualitativas e quantitativas acerca de alterações físicas e químicas que envolvem processos exotérmicos, endotérmicos ou alterações de capacidade calorífica. Como já foi referido, existem duas possibilidades de utilização da técnica, recorrendo a dois tipos de instrumentação: compensação de potência, Figura 10.67 (a), e fluxo de calor, Figura 10.67 (b). Embora diferentes, os resultados que permitem obter são comparáveis.

Na compensação de potência, a amostra e a referência são colocados em câmaras separadas e controlados independentemente. A uniformização da temperatura é garantida pelo controlo da potência dos dois dispositivos de aquecimento. Assim, a energia necessária para manter iguais as temperaturas é uma medida da variação da entalpia ou da capacidade calorífica da amostra relativamente à referência.

No sistema de fluxo de calor, a amostra e a referência são ligadas por um disco metálico com baixa resistência ao fluxo calorífico. A ligação é fechada num único dispositivo de aquecimento. A variação de entalpia ou de capacidade calorífica da amostra provoca o estabelecimento de um diferencial de temperatura relativamente à referência. Esta diferença de temperatura é registada e relacionada com a alteração de entalpia na amostra utilizando um sistema de calibração experimental.

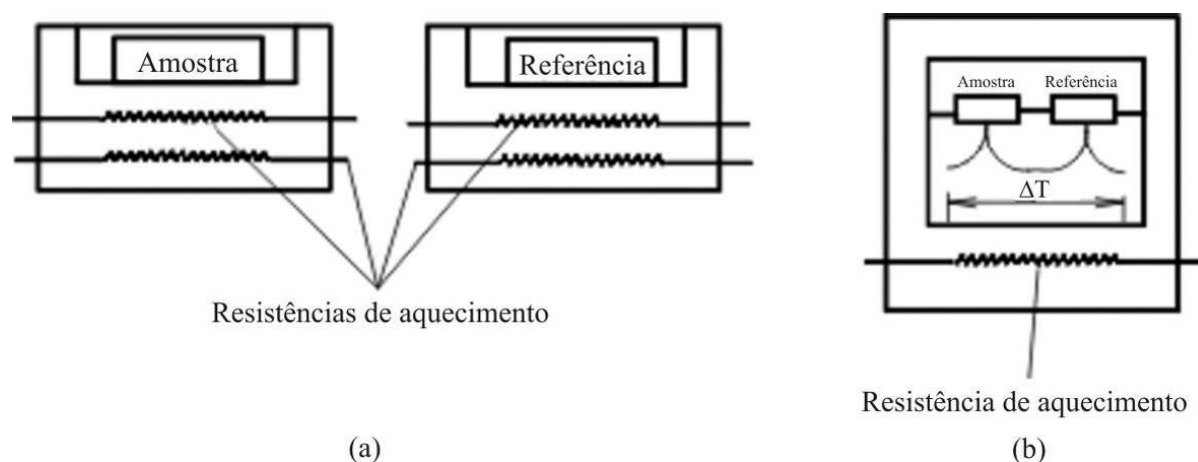


Figura 10.67 – Possibilidades de instrumentação na técnica de DSC: compensação de potência (a), fluxo de calor (b) [3].

Como o DSC permite determinações quantitativas, a área dos picos está relacionada com a energia envolvida no processo. Para tal, utilizam-se padrões para calibração do equipamento. Estes padrões apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra. Os metais Alumínio, Chumbo, Estanho, Índio e Zinco são exemplos de padrões normalmente usados na calibração de temperatura, de energia e das constantes físicas relacionadas com estes parâmetros.

As curvas de DSC apresentam uma forma semelhante às obtidas por DTA. A Figura 10.68 mostra a representação esquemática de uma curva DSC. A orientação dos picos depende da convenção usada. Normalmente, no DSC de compensação de potência os eventos endotérmicos têm um pico voltado para cima, e os exotérmicos um pico voltado para baixo. Já a maioria dos equipamentos DSC de fluxo de calor são programados para representar picos endotérmicos no sentido negativo do fluxo de calor (para baixo), e picos exotérmicos no sentido positivo do fluxo de calor (para cima). Assim, para se evitar confusões de interpretação, aconselha-se representar sempre nas curvas o sentido considerado, por meio de uma seta acompanhada dos termos exo ou endo (para cima ou para baixo, conforme modelo adotado) [304].

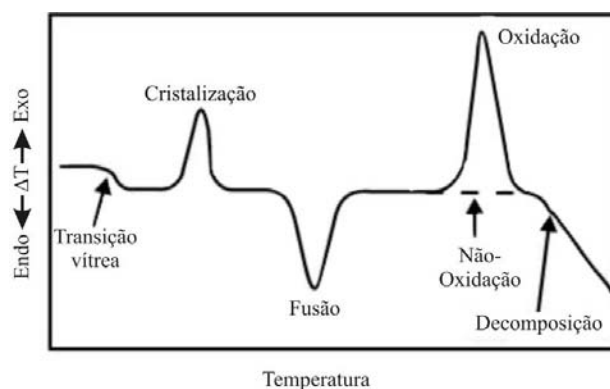


Figura 10.68 – Exemplo de uma curva DSC [304].

A Figura 10.69 esquematiza o sistema de fornos do DSC 7 da Perkin-Elmer utilizado neste trabalho. Com este equipamento, uma pequena amostra de material, de apenas alguns miligramas, é sujeita a um aquecimento ou arrefecimento a uma velocidade constante, sendo o

fluxo de calor fornecido ao forno onde a amostra se encontra constantemente comparado com o fluxo de calor fornecido a outro forno, onde se encontra uma referência (que não sofra qualquer transformação no mesmo intervalo de temperatura) sujeita ao mesmo ciclo de temperatura (isto é, ao mesmo fluxo de calor). A amostra encontra-se dentro de um cadinho adequado, estando este conjunto introduzido num forno (forno da amostra). A referência é um cadinho vazio idêntico ao da amostra, encontrando-se noutra forno (forno da referência).

Para controlar e uniformizar a temperatura dos fornos e remover eventuais produtos resultantes das transformações sofridas pela amostra, os fornos são sujeitos ao fluxo de um gás de purga de elevada condutividade térmica e pureza, no mínimo de 99,9%. Geralmente utiliza-se azoto, sendo no entanto aconselhado o uso de hélio para ensaios a temperaturas sub-ambientes.

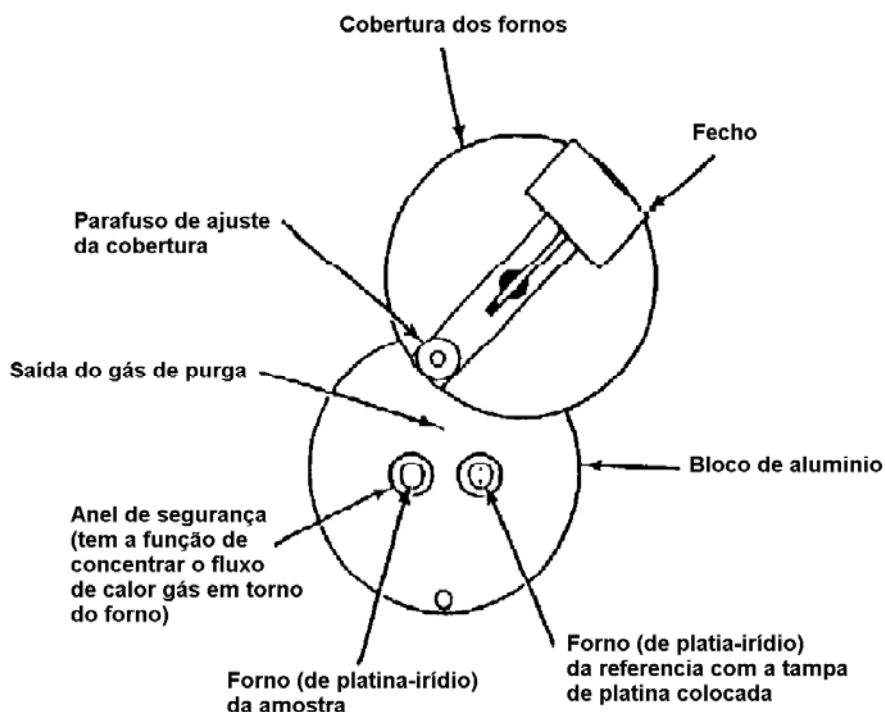


Figura 10.69 – Sistema de fornos do DSC 7 da Perkin-Elmer.

O registo constante da diferença de fluxos de calor (em miliwatts) cedidos a cada um dos fornos permite detectar, directa e quantitativamente, todos os efeitos térmicos que ocorrem no seio do material ensaiado. A Figura 10.70 ilustra um registo deste tipo, obtido através de um ensaio a uma amostra de PET no estado amorfo (aquecimento desde 30°C até 300°C a 20 °C/min).

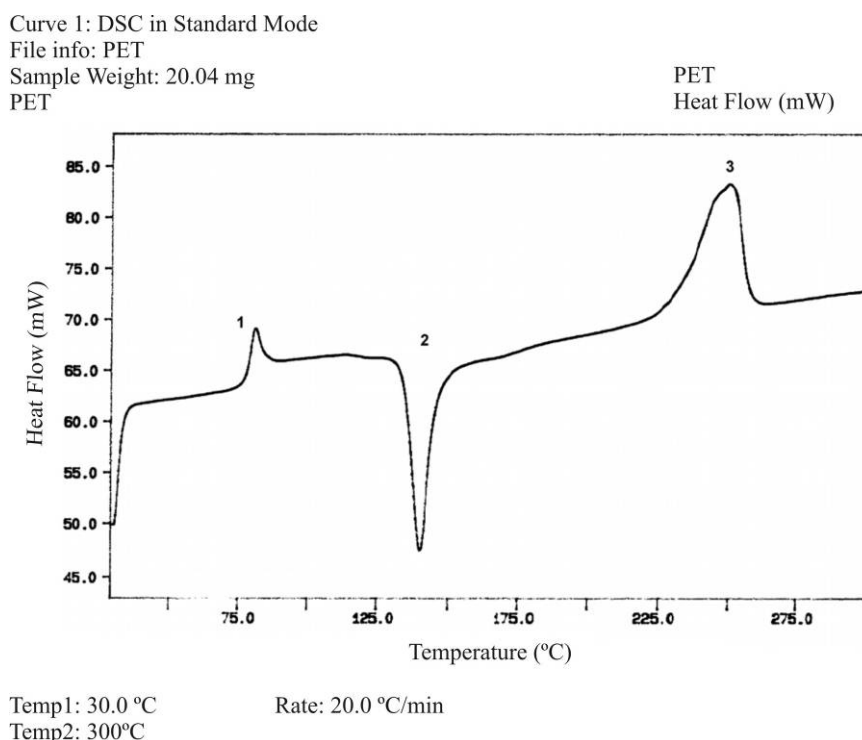


Figura 10.70 – Curva de um ensaio de DSC a uma amostra de PET no estado amorfo. 1- Temperatura de transição vítrea; 2- Cristalização; 3- Fusão. (Gráfico fornecido pelo Laboratório de Ciência de Polímeros do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho).

A partir da Figura 10.70 verifica-se que ao atingir-se a T_g da amostra (ponto 1), como a sua capacidade calorífica (massa \times calor específico) aumenta bruscamente, a sua temperatura atrasa-se momentaneamente em relação à da referência. Sendo assim, o fluxo de calor fornecido à amostra ($\dot{Q}_{amostra}$) terá de ser superior ao fornecido à referência ($\dot{Q}_{referência}$), para manter, em cada instante, as suas temperaturas idênticas (a menos de centésimas de grau). A descontinuidade da curva, dada pela equação

$$\Delta \dot{Q} = \dot{Q}_{amostra} - \dot{Q}_{referência} \quad (\text{Eq. 10.6})$$

é positiva e dá-nos o valor de T_g .

No caso de um polímero cristalizável, a uma temperatura entre a T_g e a T_m , o material adquire mobilidade molecular suficiente iniciando-se o processo de cristalização. Durante este processo liberta-se calor (transformação exotérmica). Deste modo, a temperatura da amostra adianta-se momentaneamente em relação à da referência, pelo que se torna necessário fornecer menos calor ao forno da amostra. A diferença apresentada pela equação anterior é negativa e o resultado é o aparecimento de um pico com a orientação indicada na Figura 10.70 (ponto 2).

O sinal de um instrumento de DSC é proporcional à massa de polímero cristalizado por unidade de tempo, a análise quantitativa de um pico de cristalização permite a caracterização

exaustiva da cinética do processo. No entanto, é preferível a operação em modo isotérmico ($T = \text{constante}$) para efectuar este tipo de análise e caracterização.

A T_m de qualquer substância total ou parcialmente cristalina é a temperatura à qual se estabelece um equilíbrio entre a fase sólida cristalina e uma fase líquida amorfa. Como é óbvio a partir desta definição, só os polímeros cristalizáveis têm temperatura de fusão. Quando o material funde, como parte do fluxo de calor recebido tem de ser utilizado no próprio processo de fusão (calor de fusão), a temperatura do material vai ficar inferior à da referência enquanto durar a fusão, e de um valor que será dependente da quantidade de material que funde por unidade de tempo. Deste modo o fluxo de calor fornecido à amostra tem de ser superior ao fornecido à referência, de forma a manter iguais as temperaturas dos fornos da amostra e referência, em cada instante. Quando termina o processo de fusão, deixa de ser necessário fornecer mais calor à amostra do que à referência, pelo que o $\Delta\dot{Q}$ entre elas passa a ser nulo, voltando o traço a estabilizar. O efeito deste processo num traço de DSC pode ser observado na Figura 10.70 (ponto 3). Da medição da área deste pico podem ser obtidos o calor de fusão e grau de cristalinidade do material. Repare-se que no exemplo apresentado na Figura 10.70 os eventos endotérmicos (ponto 2) têm um pico voltado para baixo, e os exotérmicos um pico voltado para cima (ponto 3). Contudo, como já foi referido, os picos podem ter outra orientação. Por exemplo, a Figura 10.71 também apresenta uma curva DSC obtida através de um ensaio a uma amostra de PET mas neste caso os picos têm orientações contrárias às observadas na Figura 10.70.

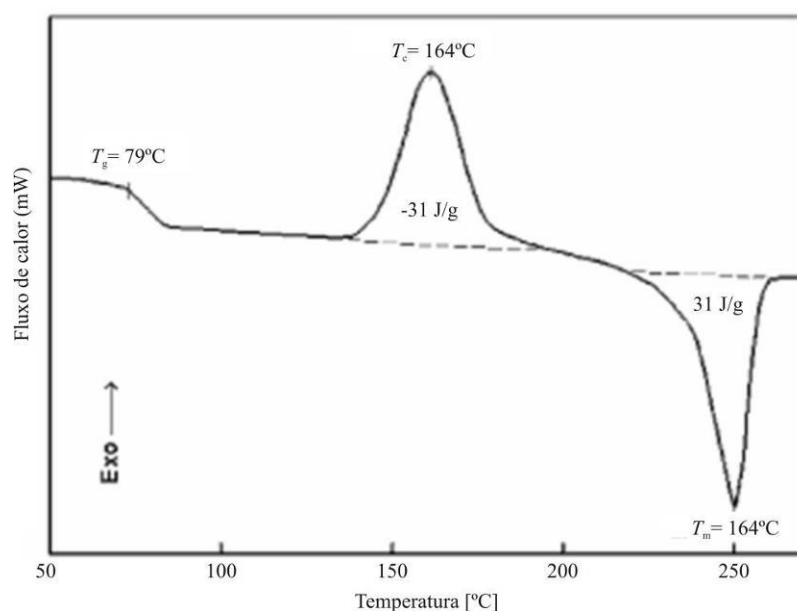


Figura 10.71 – Curva DSC de uma amostra de PET, registada a 20°C/min [303].

A forma, a posição e o número de picos desta curva podem ser afectados por factores instrumentais, que geralmente não dependem do operador, e por características intrínsecas da amostra, que podem afectar os resultados da análise e sua reprodutibilidade.

Os factores instrumentais mais significativos são a taxa de variação de temperatura, a geometria e material do suporte e da amostra, o sensor de temperatura e os gases da atmosfera do forno DSC. Por exemplo, se a variação da temperatura de aquecimento for rápida (velocidade alta), pode haver o deslocamento do pico de fusão para temperaturas mais altas. Os dispositivos usados, como o compartimento de amostra (cadinho), podem ser construídos com diversos tipos de material como ouro, cobre, prata, alumínio e cerâmica. Estes materiais têm condutividade térmica e capacidade calorífica diferentes e, portanto, podem afectar a forma da curva e a magnitude do evento térmico. A amostra pode influenciar o resultado obtido por DSC pela forma de acondicionamento, preparação, tamanho, geometria e distribuição das partículas que a constituem, massa, condutividade térmica, capacidade calorífica, tratamentos, entre outros factores [3, 303, 304].

O efeito da referência é maior no caso da técnica DTA, em que há necessidade da análise ser realizada com material inerte em toda a faixa de temperaturas usada. O sistema DSC geralmente utiliza como referência uma cápsula vazia.

Como a velocidade de aquecimento da análise influencia o valor da temperatura da transformação e a resolução do pico, a norma ASTM D3418-82 [305] especifica como velocidades de aquecimento adequadas 10 °C/min para determinação da temperatura de fusão cristalina, e 20 °C/min para a determinação da temperatura de transição vítrea. Evidentemente, a análise pode ser realizada com outras velocidades de aquecimento mas, para comparação com resultados publicados na literatura, recomenda-se seguir a norma ASTM.

O tipo de gás utilizado no forno é também um factor importante. Por exemplo, o aquecimento em atmosfera de ar pode levar a modificações do perfil da curva de DSC devido a processos exotérmicos de degradação oxidativa de compostos orgânicos, combustão, entre outros, enquanto que numa atmosfera inerte, como a de azoto, estes processos não ocorrem.

A técnica DSC é uma das técnicas mais comuns da análise térmica, sendo utilizada na indústria farmacêutica, de plástico, de explosivos, química orgânica e inorgânica, etc. Esta técnica apresenta diversas vantagens, como por exemplo a fácil preparação das amostras, a aplicabilidade a sólidos e a líquidos, e a possibilidade de aplicação numa extensa gama de temperaturas. No entanto, deve-se evitar a existência de vazios na amostra e garantir um bom contacto térmico desta com a base do cadinho, de forma a obter uma boa curva DSC. Para evitar os gradientes de temperatura, a amostra utilizada deve ter sempre a menor massa possível. Deve também ser representativa da totalidade da amostra, pelo que a massa mínima está associada à homogeneidade do material. Quando a massa a analisar é elevada, a taxa de variação da temperatura deve ser lenta, para compensar o aumento dos gradientes de temperatura na amostra [217].

O processo permite retirar informação acerca da T_g , do ponto de fusão e de ebulição, do tempo e da temperatura de cristalização, do grau e taxa de cura, capacidade calorífica e calor específico, percentagem de pureza, estabilidade térmica, estabilidade oxidativa, etc.

10.5.1.4 Análise termomecânica (TMA)

(Termo Mechanical Analysis)

Num ensaio de TMA, a deformação de uma amostra sob carga constante é medida em função da temperatura. Se for aplicada uma carga cíclica em vez de uma carga constante, então a técnica é chamada de TMA de carga dinâmica, DLTMA (*dynamic load TMA*). Este método fornece informações sobre o comportamento viscoelástico da amostra. Em medições dilatométricas a carga na amostra é pequena, quase nula. O sinal TMA, ou seja, a alteração do comprimento é medida com um sensor de deslocamento de alta resolução (LVDT).

Na técnica TMA a amostra em estudo pode ser deformada por compressão, tracção, flexão ou torção. As técnicas termomecânicas são geralmente muito mais sensíveis do que a técnica DSC a fenómenos fracamente energéticos mas que evidenciam uma considerável alteração nas propriedades mecânicas da amostra. É o que acontece, por exemplo, com a temperatura de transição vítrea [306].

A análise termomecânica fornece informações sobre a temperatura de amolecimento, temperatura de transição vítrea, coeficiente de expansão térmica, estabilidade dimensional e comportamento viscoelástico. Este método é aplicável a diversos materiais como plásticos, compósitos, cerâmicos e adesivos, mas apresenta uma grande dependência da preparação da amostra e uma fraca repetibilidade [3].

10.5.1.5 Análise dinâmico-mecânica ou termodinâmico-mecânica (DMA ou DMTA)

(Dynamic Mechanical Analysis ou DMTA – Dynamic Mechanical Thermal Analysis)

A análise por DMTA, também designada por DMA, foi desenvolvida para a caracterização do comportamento mecânico de um material, submetendo-o a forças dinâmicas e a um ciclo controlado de temperatura.

Uma das aplicações mais comuns da técnica de DMA é na determinação da T_g de materiais, permitindo ainda a determinação de transições secundárias, que estão relacionadas com a relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica, ou partes destes. Também permite a determinação da T_m de polímeros parcialmente cristalinos. Trata-se de uma técnica com uma elevada sensibilidade e, em certos casos, superior à de outras técnicas, como por exemplo a DSC. O principal inconveniente na utilização do DMA está relacionado com a geometria e preparação da amostra.

Nestes testes dinâmicos é aplicada uma tensão de natureza sinusoidal, cuja amplitude se situa na vizinhança da transição elasto-plástica. Nesta situação, um material perfeitamente elástico apresenta a tensão e a deformação respectiva em fase. Porém, certos materiais, como por exemplo os polímeros, apresentam um comportamento viscoelástico, ou seja, sofrem uma deformação elástica combinada com um escoamento viscoso irreversível, o que leva a que as curvas de tensão versus deformação se apresentem desfasadas (Figura 10.72).

Como tal, para um material viscoelástico a resposta dinâmica a uma tensão oscilatória é composta por uma componente viscosa, que dissipa energia devido ao movimento relativo das moléculas, e uma componente elástica, que armazena energia até a remoção da tensão. A deformação resultante da tensão aplicada é também oscilatória com a mesma frequência, mas desfasada de um determinado valor, que depende das componentes das respostas viscosa e elástica [306].

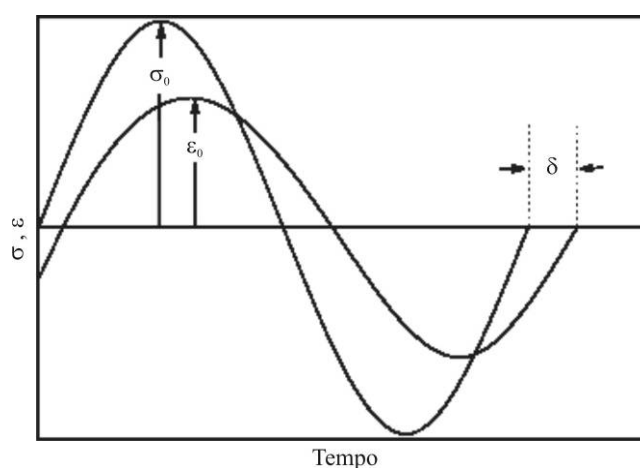


Figura 10.72 – Variação da tensão e da deformação com o tempo para uma amostra sujeita a um sinal sinusoidal [307].

As componentes elástica e viscosa são relacionadas pela expressão

$$E^* = E' + iE'', \quad (\text{Eq. 10.7})$$

onde E^* é designado por módulo complexo (tração, corte, ou flexão, etc.), E' é o módulo da componente em fase, ou seja, da componente elástica (também designado por módulo de armazenamento) e E'' é o módulo da componente desfasada, ou seja da componente viscosa (também designado por módulo de perda). E^* encontra-se relacionado com as duas componentes através das expressões

$$E' = E^* \cos \delta \quad (\text{Eq. 10.8})$$

$$E'' = E^* \sin \delta \quad (\text{Eq. 10.9})$$

A partir das equações 10.4 e 10.5 resulta

$$\tan\delta = E''/E' \quad (\text{Eq. 10.10})$$

A tangente do ângulo de fase, que se designa por factor de *damping* ou tangente de perda, corresponde à quantidade de energia mecânica dissipada sob a forma de energia calorífica durante a fase de carga e descarga do ciclo. A T_g é geralmente obtida para o ponto onde ocorre a inflexão na curva E' , ou para o pico da curva E'' ou ainda para o pico da curva $\tan\delta$ (Figura 10.73). As T_g 's obtidas a partir de E' e E'' são muito próximas. No entanto, o valor de $\tan\delta$ é máximo a uma temperatura ligeiramente superior à de E'' , pois $\tan\delta = E''/E'$.

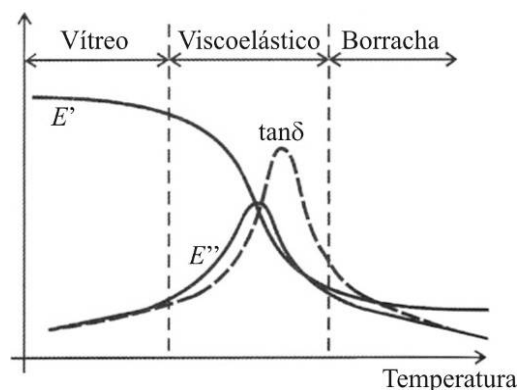


Figura 10.73 – Evolução de E' , E'' e $\tan\delta$, em função da temperatura, num teste DMA [3].

Na prática, segundo Cuq et al. [308], a T_g pode ser calculada de diversas formas, como mostra a Figura 10.74. Pode ser calculada como sendo a temperatura onde se inicia a inflexão em E' , normalmente chamada de temperatura de “onset” (T_1); como o ponto onde ocorre a inflexão em E' , conhecida como “mid-point” (T_2); e mesmo como a temperatura onde termina essa inflexão, ou seja, o “end-point” (T_3), podendo também ser calculada como a temperatura onde ocorre o pico de $\tan\delta$ (T_4) ou o pico na curva do módulo de perda (T_5). A temperatura de transição vítrea pode ser calculada ainda como sendo a temperatura de início da inflexão da curva do comprimento (L) da amostra (T_6) ou seu ponto de inflexão (T_7). Mas, segundo Champion et al. [309], fisicamente, a temperatura da transição vítrea seria a T_4 . Por outro lado, vários autores preferem calcular T_g como sendo uma média entre T_2 e T_4 [310-313].

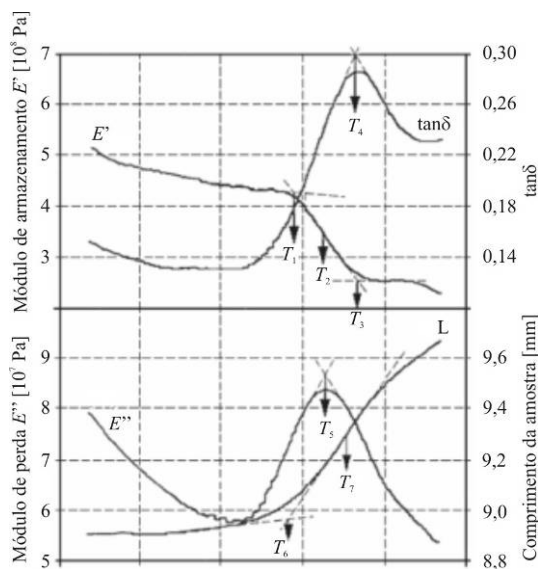


Figura 10.74 – Curvas obtidas numa análise DMA, indicando as diferentes formas de se determinar o valor da T_g (figura adaptada da referência [308]).

Polémicas à parte, muito frequentemente a T_g é considerada como o valor da temperatura onde ocorre o pico da curva $\tan\delta$. Contudo, podemos concluir que o método utilizado influencia o valor da T_g . Os resultados obtidos através da técnica DMA são afectados por outros factores como, por exemplo, a frequência, a velocidade de aquecimento, a atmosfera

envolvente da amostra, o tipo de carregamento, entre outros. A Figura 10.75 apresenta vários tipos de carregamento utilizados no DMA.

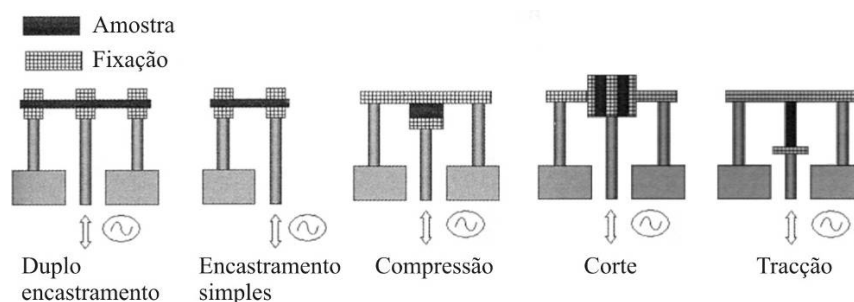


Figura 10.75 – Tipo de carregamentos que se podem encontrar em aparelhos de DMA [3].

10.5.1.6 Factores que influenciam a temperatura de transição vítrea

Qualquer factor que promova um aumento das forças intermoleculares secundárias e a rigidez da cadeia do polímero provoca um aumento da T_g . Alguns desses factores são apresentados nas alíneas seguintes [6, 8, 314].

a) Rigidez da cadeia principal do polímero

A presença de grupos rígidos dentro da cadeia principal vai promover rigidez da mesma, tendendo a aumentar a T_g . O PET é um exemplo de polímero que possui um grupo deste tipo. Trata-se do grupo p-fenileno, que tem suas duas ligações fixas dentro do plano definido pelo anel benzénico (ver o valor da T_g na Tabela 10.7).

b) Polaridade

A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. Portanto, a presença de polaridade aumenta a T_g . Os grupos polares mais comuns em polímeros são aqueles que envolvem a carbonila, cuja polaridade será maior ou menor em função do tipo de átomo ligado lateralmente ter a tendência de ceder ou retirar electrões.

c) Grupo lateral

Um grande grupo lateral tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, ou seja, aumento da T_g do polímero proporcionalmente ao seu volume. Como exemplo podemos citar o PVC, onde o cloro é o grupo lateral.

d) Simetria

Se os grupos laterais forem dispostos de uma maneira simétrica em relação ao eixo da cadeia principal, não há um grande aumento na T_g . Isso permite movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo altos níveis de energia para que o estado da mobilidade seja atingido.

e) Copolimerização

Em copolímeros alternados e aleatórios onde existe uma mistura íntima a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte. Para esses tipos de copolímeros, o valor da T_g situa-se ponderado entre os valores das T_g 's apresentados pelos homopolímeros individuais.

f) Massa molecular

Uma vez que a T_g é a temperatura onde o nível energético para a movimentação da cadeia é atingido, o aumento da massa molecular da cadeia polimérica, ou o aumento do comprimento da molécula a ser movimentada, tendem a aumentar a T_g .

g) Ramificações

A presença de ramificações implica um aumento de pontas de cadeia, o que promove o aumento do volume livre. Isto facilita a movimentação das cadeias, reduzindo o nível energético para se atingir a mobilidade das mesmas, portanto, reduzindo a T_g .

h) Ligações cruzadas

Alguns polímeros amorfos apresentam ligações cruzadas, que aumentam a T_g , porque estas ligações restringem o movimento molecular. A presença de uma menor quantidade de ligações cruzadas na cadeia polimérica implica maiores segmentos de cadeia e, portanto, maior mobilidade segmental que se traduz numa menor T_g .

i) Outros factores

Um factor externo muito importante que pode modificar a T_g é a presença de líquidos plastificantes, adicionados propositadamente ou absorvidos pelo polímero. Essas moléculas normalmente são pequenas, alojando-se entre as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras. Este afastamento reduz as forças de atracção intermolecular secundárias, aumentando a mobilidade das cadeias. Isso reduz o nível energético necessário para dar mobilidade a toda a cadeia, reduzindo assim a T_g do polímero. Um exemplo a ser citado é o Nylon, onde a presença de água (a humidade é considerada um plastificante) pode reduzir a T_g de 75°C (Nylon seco) para até 0°C (Nylon com 6,4% em peso de H₂O). A absorção de água pelo Nylon ocorre naturalmente quando este fica exposto ao meio ambiente.

As partículas de carga na cadeia do polímero tendem a reduzir a mobilidade e enrijecer a cadeia molecular principal, influenciando a T_g do material. Além disso, estudos demonstram que na curva de $\tan\delta$ em função da temperatura obtida, uma maior quantidade de partículas de carga estaria relacionada com um alargamento e menor intensidade do pico ou estrutura de relaxação [315, 316].

10.5.2 Materiais e métodos

Neste estudo, foram determinadas as T_g 's dos adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030, utilizando as técnicas DMTA e DSC. Pretendeu-se também verificar se a temperatura de cura influenciava a T_g do adesivo. Assim, foram realizadas análises com amostras de adesivo obtidas para diferentes temperaturas de cura (cura à temperatura ambiente e a cura a 70°C).

10.5.2.1 Análise DMTA

A medição da T_g dos adesivos foi realizada com um analisador DMTA fabricado pela *Polymer Laboratories*, existente no Laboratório de Ensaios Tecnológicos do CEMACOM-INEGI (Figura 10.76).



Figura 10.76 – Equipamento utilizado para a medição da T_g pelo método DMTA.

A análise DMTA foi realizada em provetes maciços de adesivo com dimensões aproximadas de 45×10×4 mm³ (Figura 10.77). Estes provetes foram fabricados da mesma forma que os provetes em adesivo maciço de tracção e de corte (sub-capítulos 10.2 e 10.3). Apenas se variou as dimensões do quadro de silicone (Figura 10.4) que foi preenchido com adesivo. A cura do adesivo foi realizada à temperatura ambiente ou a 70°C. Até à realização da análise, alguns provetes permaneceram numa estufa, a uma temperatura de 24°C e 50% de humidade relativa, enquanto outros permaneceram sob condições de humidade e temperatura ambiente.

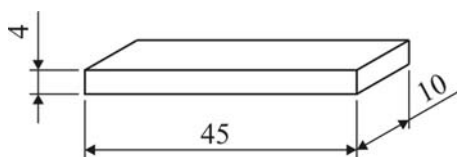


Figura 10.77 – Dimensões aproximadas (em mm) dos provetes utilizados no método DMTA.

Na realização do ensaio, o provete foi fixo numa das extremidades (encastramento simples) sendo o carregamento aplicado na extremidade oposta (modo flexão). A distância entre o encastramento e o ponto de aplicação do carregamento sinusoidal (frequência de 1 Hz) foi de 22 mm. O deslocamento imposto pelo carregamento foi de $\pm 64 \mu\text{m}$ e a taxa de aquecimento de $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, num intervalo de temperatura de 21 a 100°C . A T_g foi determinada como sendo a temperatura correspondente ao pico de $\tan\delta$.

10.5.2.2 Análise DSC

Para o método de DSC, foi utilizado o equipamento Perkin-Elmer, modelo DSC 7, apresentado na Figura 10.78, pertencente ao Laboratório de Ciência de Polímeros do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.



Figura 10.78 – Equipamento utilizado para a medição da T_g pelo método DSC.

Com o método DSC, a preparação das amostras é bastante mais simples. Neste caso, foram utilizadas pequenas porções de adesivo, com uma massa de aproximadamente 15 mg. Foi utilizado como referência um cadinho vazio e idêntico ao utilizado para a amostra. Nestes ensaios utilizou-se o azoto como gás de purga e uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, num intervalo de temperatura de -10°C a 100°C . As amostras utilizadas não foram acondicionadas em ambiente de estufa, permanecendo sob condições de temperatura e humidade ambiente até à realização dos ensaios.

10.5.3 Resultados

A medição da T_g foi realizada em dois provetes, ou amostras, para cada temperatura de cura do adesivo. A designação dos provetes e respectivas condições de cura e de acondicionamento estão indicadas na Tabela 10.8. As condições em que os provetes foram acondicionados até à realização da respectiva análise resultaram, em parte, da disponibilidade dos equipamentos de análise utilizados (DMTA e DSC).

A Tabela 10.8 mostra que, por exemplo, o provete 3MTA_Tg1 foi fabricado com o adesivo 3M[®] DP-8005, cura à temperatura ambiente e, até à realização da análise DMTA, permaneceu 6 dias sob o efeito da humidade e temperatura ambiente. Verifica-se também que todas as amostras utilizadas na análise DSC permaneceram 180 dias sob as condições de temperatura e humidade anteriormente referidas. O provete 3M70_Tg2, utilizado na análise DMTA, com cura do adesivo à temperatura de 70°C, permaneceu numa estufa a uma temperatura de 25°C e humidade relativa de 50%, durante 30 dias.

Tabela 10.8 – Designação dos provetes ou amostras utilizados na determinação da T_g .

Designação do provete ou amostra	Adesivo	Cura	Acondicionamento	
			DMTA	DSC
3MTA_Tg1	3M [®] DP-8005	TA	HR ambiente e TA (6 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)
3MTA_Tg2			T= 24°C, HR= 50% (30 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)
3M70_Tg1		70°C	T= 24°C, HR= 50% (30 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)
3M70_Tg2			T= 24°C, HR= 50% (30 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)
LocTA_Tg1	Loctite [®] 3030	TA	HR ambiente e TA (30 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)
LocTA_Tg2			HR ambiente e TA (30 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)
Loc70_Tg1		70°C	HR ambiente e TA (30 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)
Loc70_Tg2			HR ambiente e TA (30 dias)	HR ambiente e TA (180 dias)

HR: humidade relativa ; TA: Temperatura ambiente

10.5.3.1 Análise DMTA

A Figura 10.79 apresenta as curvas do módulo de armazenamento (E') e da tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura para o adesivo 3M[®] DP-8005.

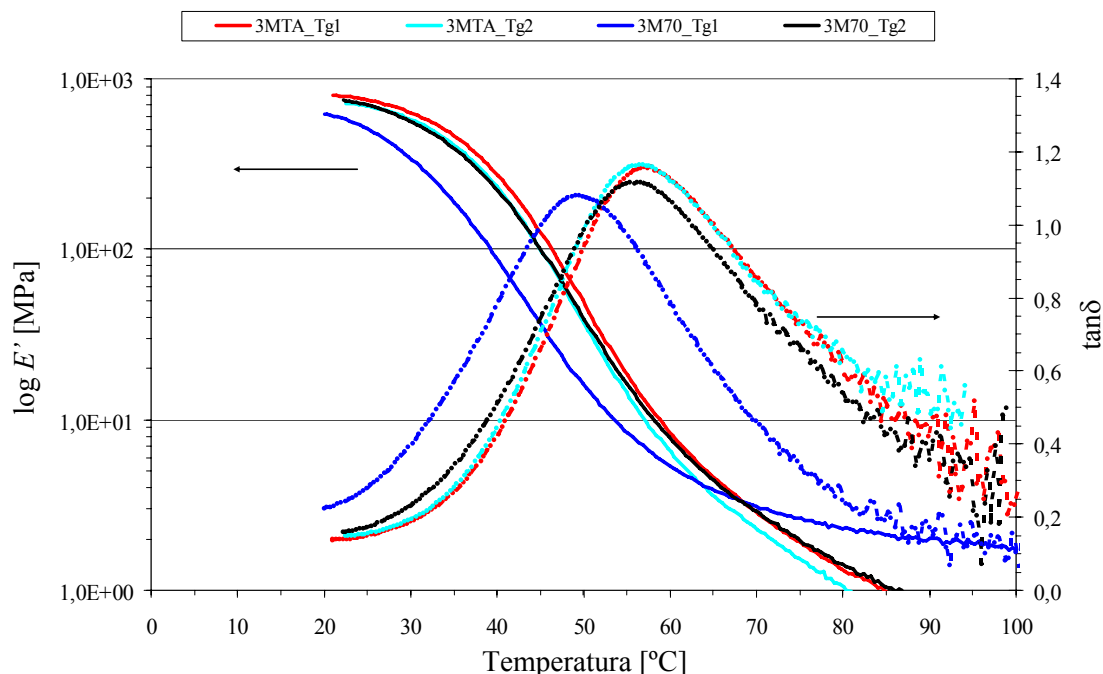


Figura 10.79 – Curvas E' e $\tan\delta$ em função da temperatura para o adesivo 3M[®] DP-8005.

Verifica-se que as curvas para o provete 3M70_Tg1, quando comparadas com as curvas obtidas com os outros provetes, estão ligeiramente deslocadas para a esquerda, resultando uma menor T_g . Os valores de T_g , determinados como a temperatura correspondente ao pico de $\tan\delta$, estão indicados na Tabela 10.9.

Tabela 10.9 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo 3M[®] DP-8005 obtidas por DMTA.

Designação do provete	T_g [°C]
	DMTA
3MTA_Tg1	57,05
3MTA_Tg2	56,50
3M70_Tg1	49,51
3M70_Tg2	56,24

O provete 3M70_Tg1 foi o que apresentou o menor valor para a T_g (49,51°C). Para os outros provetes, os valores da T_g determinados foram bastante próximos entre si, fazendo supor que a temperatura de cura não afectou a T_g do adesivo.

A menor T_g obtida com o provete 3M70_Tg1 deveu-se às condições de acondicionamento dos provetes. De facto, este provete esteve sujeito às condições de humidade e temperatura ambiente, durante 6 dias, enquanto os outros que foram acondicionados numa estufa ($T = 25^\circ\text{C}$ e $HR = 50\%$). Por este motivo, o adesivo do provete 3M70_Tg1 apresentava um teor de humidade mais elevado, o que, pelas razões já apresentadas no sub-capítulo 10.5.1.6, provocou uma diminuição da sua T_g .

O valor médio da T_g para o adesivo da 3M[®], obtido por análise DMTA e desprezando o valor obtido para o provete 3M70_Tg1, foi de $56,60^\circ\text{C}$.

As curvas do módulo de armazenamento (E') e da tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura para o adesivo Loctite[®] 3030, são apresentadas na Figura 10.80. Os respectivos valores de T_g , determinadas como a temperatura correspondente ao pico de $\tan\delta$, estão indicadas na Tabela 10.10.

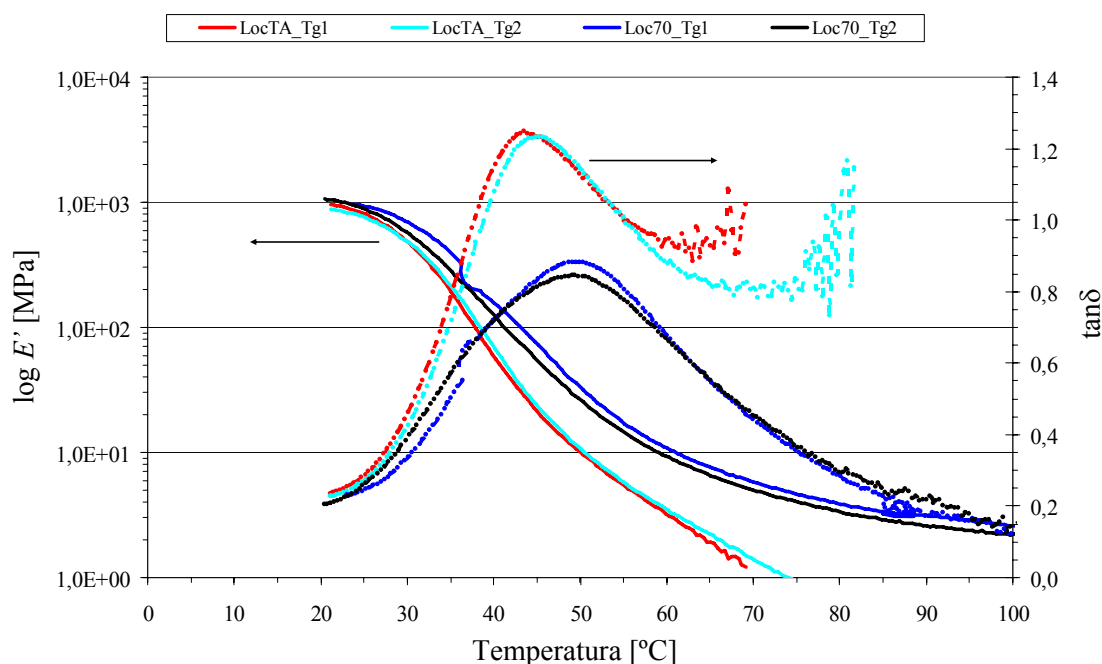


Figura 10.80 – Curvas E' e $\tan\delta$ em função da temperatura para o adesivo Loctite[®] 3030.

A partir da figura anterior verifica-se que as curvas E' e $\tan\delta$ apresentam uma evolução diferente, em função da temperatura de cura do adesivo. Para os provetes fabricados e analisados nas mesmas condições de cura as curvas apresentam, como seria de esperar, evoluções bastante semelhantes.

As curvas $\tan\delta$ obtidas com os provetes cujo adesivo sofreu um processo de cura a 70°C estão deslocadas para a direita, apresentando como tal maiores valores para a T_g . A partir dos valores indicados na Tabela 10.10 verifica-se que a T_g média para os provetes com cura à

temperatura ambiente foi de 44,42°C, enquanto para os provetes com cura a 70°C foi de 49,07°C. Esta pequena diferença nas T_g 's (aproximadamente 5°C) poderia ser explicada pelas diferentes condições de cura do adesivo. Contudo, esta relação não nos parece evidente e, além disso, com a análise DSC, apresentada no sub-capítulo seguinte, não se verificou um valor da T_g superior para as amostras cujo adesivo sofreu uma cura à temperatura de 70°C. Assim, a diferença dos valores aqui encontrada deve ser imputada a outros factores, como por exemplo ao fabrico ou manuseamento dos provetes, ou ao lote do adesivo.

Tabela 10.10 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo Loctite® 3030 obtidas por DMTA.

Designação do provete	T_g [°C]
	DMTA
LocTA_Tg1	43,48
LocTA_Tg2	45,36
Loc70_Tg1	49,09
Loc70_Tg2	49,05

O valor médio da T_g para o adesivo da Loctite, obtido por análise DMTA e considerando os quatro valores da tabela anterior, foi de 46,75°C. Recorde-se que a T_g média do adesivo 3M® DP-8005, obtida por DMTA, foi de 56,60°C.

10.5.3.2 Análise DSC

Existem diferentes formas para determinar a T_g a partir das curvas DSC, tal como mostra a Figura 10.81. Os resultados podem, por exemplo, ser apresentados na forma de temperatura de início (*onset*) da transição ou do ponto médio (ASTM, DIN, do sistema STARE ou ainda do ponto médio Richardson). Neste trabalho, os valores da T_g foram determinados para o ponto médio do sistema STARE, que se define como o ponto de intersecção da bissectriz do ângulo com a curva DSC. O ângulo é formado pela intersecção das linhas bases antes e depois da transição.

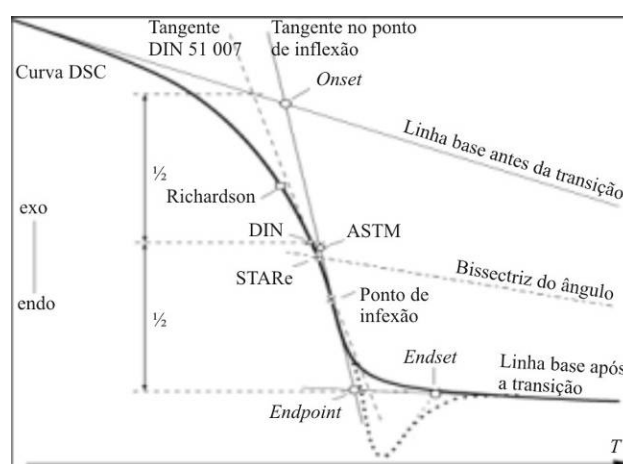


Figura 10.81 – Formas de análise da T_g por DSC.

A Figura 10.82 mostra a determinação da T_g para a amostra 3MTA_Tg1. As curvas DSC obtidas para as amostras de adesivo 3M® DP-8005 estão apresentadas na Figura 10.83, enquanto os respectivos valores da T_g estão indicados na Tabela 10.11.

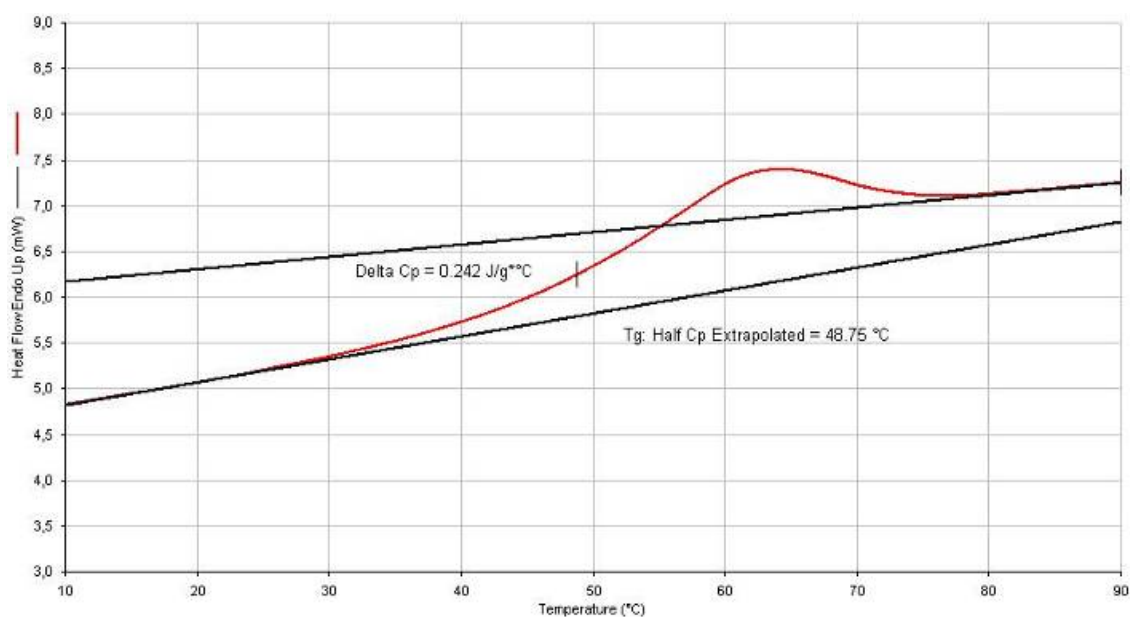


Figura 10.82 – Determinação da T_g para a amostra 3MTA_Tg1.

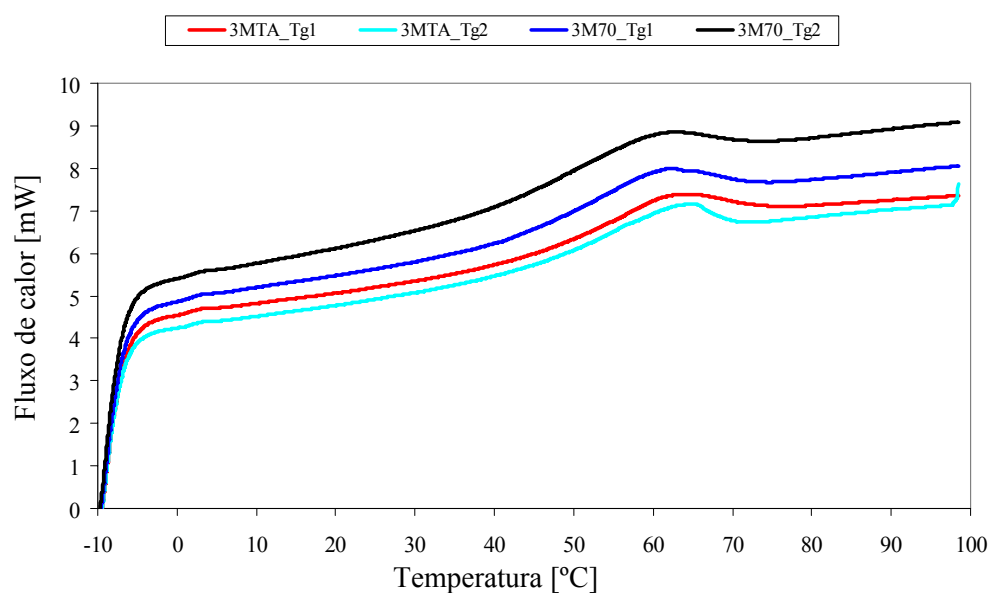


Figura 10.83 – Curvas DSC para o adesivo 3M[®] DP-8005.

Tabela 10.11 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo 3M[®] DP-8005 obtidas por DSC.

Designação do provete	T_g [°C]
	DSC
3MTA_Tg1	48,75
3MTA_Tg2	46,73
3M70_Tg1	45,86
3M70_Tg2	45,42

A partir dos valores indicados na Tabela 10.11 verifica-se que a T_g média para as amostras com cura à temperatura ambiente foi de 47,74°C, enquanto para os provetes com cura a 70°C foi de 45,64°C. Trata-se de uma diferença de apenas 2,1°C, que não poderemos associar à temperatura de cura do adesivo. O mais provável é esta diferença dever-se a outros factores, como por exemplo o manuseamento, idade e história térmica da amostra, bem como o lote do adesivo utilizado para o fabrico das amostras.

Para este adesivo, a média global da T_g foi de 46,69°C. O valor desta temperatura foi determinado a partir da média dos quatro valores apresentados na tabela anterior. Utilizou-se os quatro valores porque a variação entre eles não foi significativa.

Os resultados obtidos para o adesivo Loctite® 3030 estão indicados na Tabela 10.12. A partir dos valores indicados nesta tabela verifica-se que a T_g média para as amostras com cura à temperatura ambiente foi de 38,97°C, enquanto que para os provetes com cura a 70°C foi de 35,42°C. Trata-se de uma diferença de apenas 3,55°C que, também neste caso, não pode ser atribuída à temperatura de cura do adesivo. De facto, muito provavelmente a forma como as amostras foram acondicionadas até à realização do ensaio teve um efeito na T_g maior que o efeito da temperatura de cura. Ou então, um possível efeito da temperatura de cura na T_g pode ter sido anulado ou mascarado durante o acondicionamento das amostras.

Tabela 10.12 – Temperaturas de transição vítrea do adesivo Loctite® 3030 obtidas por DSC.

Designação do provete	T_g [°C]
	DSC
LocTA_Tg1	38,52
LocTA_Tg2	39,42
Loc70_Tg1	36,24
Loc70_Tg2	34,59

Para o adesivo Loctite® 3030, analisado por DSC, a T_g média foi de 37,19°C (considerou-se os quatro valores apresentados na tabela anterior). A tabela seguinte resume os valores médios das T_g 's obtidas para os dois adesivos, quer por DMTA quer por DSC.

Tabela 10.13 – T_g média obtida por DMTA e DSC para os adesivos 3M® DP-8005 e Loctite® 3030.

Designação do provete	T_g [°C]	
	DMTA	DSC
3M® DP-8005	56,60	46,69
Loctite® 3030	46,75	37,19

A partir dos valores apresentados na tabela anterior podemos verificar que, independentemente do método de análise utilizado, o adesivo 3M[®] DP-8005 apresentou uma T_g superior à do adesivo Loctite[®] 3030. Verifica-se também que os valores da T_g obtidos pelo método DSC foram, para os dois adesivos, inferiores aos obtidos por DSC.

10.5.4 Conclusões

Neste capítulo apresentou-se os resultados obtidos da medição da temperatura de transição vítrea (T_g) dos adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030, utilizando as análises termodinâmico-mecânica (DMTA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Tentou-se verificar o efeito da temperatura de cura na T_g do adesivo. Contudo, não foi possível encontrar uma relação entre estas temperaturas, ou porque não existe ou porque as condições dos ensaios não permitiram detectar tal relação.

Ainda assim, outras conclusões podem ser retiradas:

- O acondicionamento dos provetes afectou os valores da T_g . Um provete fabricado com adesivo da 3M[®] (3MTA_Tg1), analisado por DMTA e acondicionado sob condições de humidade e temperatura ambiente, apresentou uma T_g inferior aos acondicionados numa estufa (temperatura de 25°C e humidade relativa de 50%).
- A T_g do adesivo 3M[®] DP-8005 é superior à do adesivo Loctite[®] 3030 (ver Tabela 10.13).
- As T_g 's determinadas por DMTA e DSC não coincidem. As temperaturas obtidas por DMTA deram sempre superiores às obtidas por DSC. Isto porque o princípio de detecção da T_g por estas duas técnicas é diferente e, além disso, as análises por DMTA e por DSC ocorreram em amostras com histórias térmicas diferentes. De facto, o acondicionamento das amostras utilizadas na análise DSC provocou-lhes um maior teor de humidade e consequentemente uma menor T_g . Para esta diferença também contribuíram alguns factores inerentes às próprias técnicas de análise. Por exemplo, a T_g medida por DMTA depende da frequência e a T_g medida por DSC depende da taxa de aquecimento utilizada. A forma de determinar os valor da T_g por DMTA ou por DSC também pode contribuir para a existência de uma diferença entre os valores obtidos com estas duas técnicas. Por exemplo, a T_g medida por DSC pode ser a temperatura correspondente ao início (*onset*) da transição ou correspondente a um dos pontos médios que é possível definir (Figura 10.81).
- As T_g 's do adesivo da 3M[®] determinadas por DMTA (56,60°C) ou por DSC (46,69°C) diferem da T_g indicada pelo fabricante (33°C), a qual foi determinada por TMA com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Os motivos para estas diferenças são idênticos aos apresentados no ponto anterior. Esta comparação não é realizada para o adesivo da Loctite[®] porque a ficha técnica (Anexo 5) não fornece o valor da da T_g deste adesivo.

Capítulo 11

ENSAIOS DE JSS'S E JUNTAS *BLOCK SHEAR* COM SUBSTRATOS DE PE E PP

11.1 Introdução

Nesta fase pretendeu-se estudar a resistência ao corte de juntas de sobreposição simples (JSS's) utilizando substratos de PE e PP e adesivos acrílicos, especialmente indicados para colar este tipo de materiais, que não exigem especial preparação das superfícies a colar. Os primeiros ensaios foram realizados com substratos de PE e PP com 3 mm de espessura e uma área de sobreposição de $20 \times 20 \text{ mm}^2$. Os adesivos utilizados foram os acrílicos (3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030) e um adesivo cianoacrilato da Ceys[®]. Com os adesivos acrílicos a preparação das superfícies consistiu numa simples limpeza com isopropanol e a rotura ocorreu sempre pelo aderente. A colagem com o adesivo cianoacrilato implicou a aplicação prévia de um primário, fornecido juntamente com o adesivo. O adesivo da Ceys[®] foi introduzido por mera curiosidade porque, embora apresente boa resistência ao corte, não é um adesivo estrutural e apresenta baixa resistência ao arrancamento, fragilidade, custo elevado e, além disso, requer uma preparação da superfície por aplicação de um primário. Com este adesivo cianoacrilato a rotura das juntas PP-PP ocorreu pelo substrato, enquanto que para as juntas PE-PE ocorreu pela zona de colagem, apresentando uma tensão de corte média próxima de 1,3 MPa.

Para evitar a rotura pelo aderente, nas colagens com os adesivos acrílicos, realizaram-se JSS's utilizando um comprimento de sobreposição de 12,5 mm. Contudo, mesmo com esta diminuição da área de sobreposição a rotura continuou a ocorrer pelos substratos. Este tipo de rotura impossibilitou a análise comparativa dos diferentes adesivos. Assim, para se obter roturas pelo adesivo, foi necessário utilizar substratos com 6 mm de espessura e uma área de sobreposição de $25 \times 12,5 \text{ mm}^2$ ($B \times l_s$). Foram realizados ensaios de juntas *block shear* para evitar os esforços de tracção sobre os aderentes e que provocam a sua flexão, deformação ou mesmo rotura. Também realizamos ensaios de juntas com substratos previamente submetidos a lixagem manual e ensaios de juntas submetidas a determinadas condições de temperatura e humidade.

11.2 Preparação das superfícies

Utilizaram-se dois tipos de preparação de superfície para os aderentes: sem abrasão e com abrasão. No primeiro caso, as superfícies a ligar apenas foram limpas com isopropanol usando

um papel. No outro caso, as superfícies a ligar foram também limpas com isopropanol e, em seguida, submetidas a um processo de abrasão manual com lixas de granulometrias 180 e 320 até eliminar o aspecto brilhante das superfícies. Depois disto, as superfícies lixadas foram limpas novamente com isopropanol e secas antes da aplicação do adesivo.

11.3 Condições e procedimentos de ensaio

Foram utilizados dois métodos de ensaio:

- Segundo a norma ASTM D3163: *Lap Shear Test method* [317]. A Figura 11.1 mostra a geometria e dimensões desta junta, bem como o esforço a que está sujeita durante o ensaio.
- Segundo a norma ASTM D4501: *Block Shear Test method* [318]. A geometria e dimensões das juntas utilizadas para o ensaio BST encontram-se na Figura 11.2. Nesta figura, pode-se observar que os aderentes, segundo este método de ensaio, não estão sujeitos a esforços de tracção.

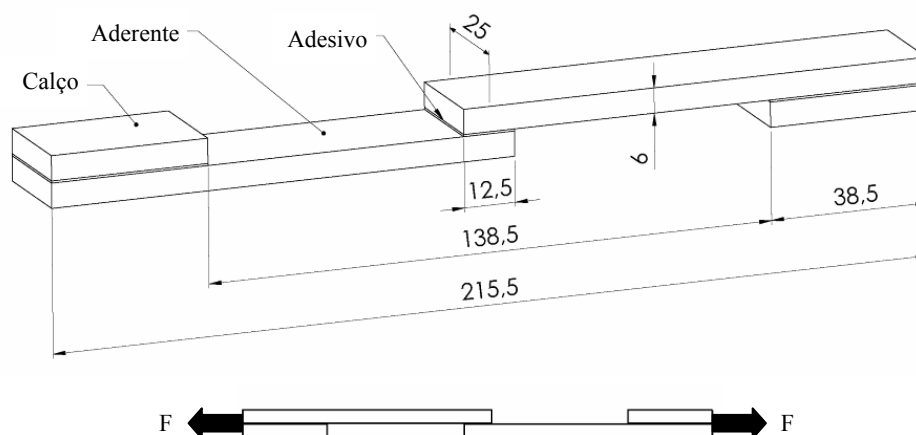


Figura 11.1 – Geometria da junta de sobreposição simples, pela norma ASTM D3163.

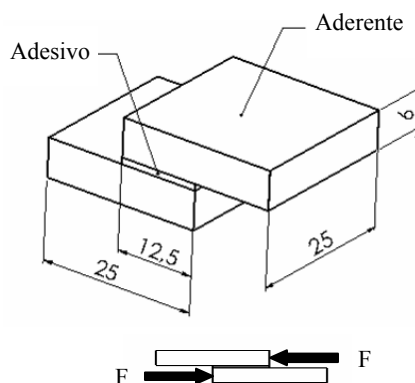


Figura 11.2 – Geometria da junta *block shear*, pela norma ASTM D4501.

O primeiro método (segundo a norma ASTM D3163 é um teste semelhante ao preconizado pela norma ASTM D1002 [319], mas permite a utilização de aderentes com maior espessura. O *block shear test method* (segundo a norma ASTM D4501) coloca o esforço numa secção mais espessa dos aderentes, permitindo-lhes resistir a esforços maiores antes de ocorrer rotura pelos aderentes. Além disso, com este método de ensaio os aderentes não se encontram submetidos a um esforço de tracção, ao contrário do que acontece com os métodos preconizados pelas normas ASTM D1002 e ASTM D3163.

O método *block shear*, devido à geometria da junta e à forma como são aplicados os esforços através de uma ferramenta adequada, também permite a minimização das tensões de arrancamento, que são comuns nas JSS's devido à sua flexão. Assim, neste estudo foram utilizados maioritariamente o *lap shear test method*, segundo a norma ASTM D3163 e o *block shear test method*, segundo a norma ASTM D4501. As dimensões utilizadas para as juntas encontram-se representadas na Figura 11.1 e Figura 11.2. Os aderentes foram cortados de uma placa de PE com uma espessura nominal de 6 mm. O corte foi efectuado por uma guilhotina e os contornos foram maquinados a seco com uma fresa de aço rápido para a dimensão final. A área de sobreposição foi igual para as duas geometrias ($25 \times 12,5 \text{ mm}^2$).

Utilizou-se uma ferramenta extremamente simples, apresentada esquematicamente na Figura 11.3, para limitar o comprimento total da junta, através dos batentes da ferramenta, garantindo o comprimento de sobreposição ($l_s = 12,5 \text{ mm}$). Esta ferramenta permitiu também controlar o alinhamento dos aderentes, através do seu encosto à placa vertical de alumínio. Com a utilização desta ferramenta a operação de colagem das juntas realizou-se de uma forma fácil e rápida. Após a aplicação do adesivo numa das extremidades do substrato, tal como mostra a Figura 11.4, este foi colocado na ferramenta encostando a outra extremidade do substrato no batente e a parte lateral na placa vertical de alumínio. Logo de seguida colocou-se o outro substrato (aderente superior) como mostra a Figura 11.3 e colocou-se uma mola para pressionar a zona de sobreposição. Após esta operação a junta é retirada da ferramenta mantendo a mola colocada como mostra a Figura 11.5. A pressão exercida pela mola manteve-se durante aproximadamente 48 horas.

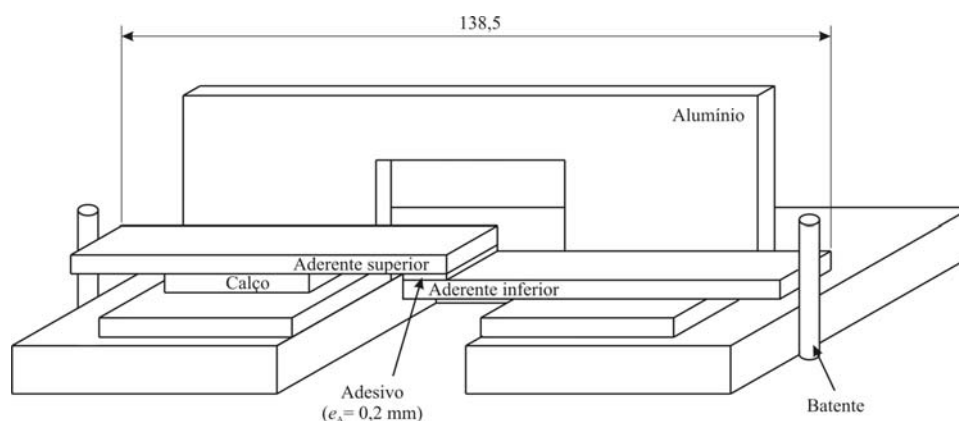


Figura 11.3 – Ferramenta utilizada para garantir o comprimento de sobreposição e o alinhamento dos aderentes.



Figura 11.4 – Adesivo aplicado na superfície do substrato.



Figura 11.5 – Mola para aplicação de pressão na junta.

A espessura do adesivo foi garantida pelas microesferas de vidro que os dois adesivos possuem. A espessura do adesivo foi de aproximadamente 0,2 mm. Antes de cada teste, a espessura da camada de adesivo foi medida e registada individualmente para cada provete. Os valores obtidos variaram entre 0,165 mm e 0,198 mm.

Nas juntas utilizadas no método *lap shear* foram colados calços nas suas extremidades (Figura 11.1), de forma a garantir o alinhamento na máquina de ensaios. As juntas foram ensaiadas uma semana após a realização da colagem. Nos testes realizados pelo método de ensaio *block shear* o excesso de adesivo nas extremidades do comprimento de sobreposição foi sempre removido. Para os provetes segundo o método *lap shear*, foram efectuados testes com e sem remoção do excesso de adesivo para a condição superficial sem lixagem, tendo-se obtido resultados idênticos para os dois casos. Deve ser referido que, de uma forma geral, a utilização de filetes nas extremidades do comprimento de sobreposição em JSS's coladas com adesivos aumenta a resistência das mesmas [175, 265]. Nestes casos, uma das configurações mais utilizadas corresponde a um filete englobando a totalidade da espessura dos substratos e com aresta lisa com ângulos entre os 30 e 60°. No entanto, a influência diminuta do excesso de adesivo neste caso deve-se ao facto de este ter sido exclusivamente resultado do escorrimento do excesso de adesivo para estas zonas na altura da aproximação dos dois aderentes e aplicação de pressão com a mola, não apresentando assim as dimensões e características acima referidas, necessárias para que este aumente efectivamente a resistência das juntas.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 4208 equipada com uma célula de carga de 5 kN ou 100 kN, usando uma velocidade de 1,3 mm/min. A resistência ao corte foi calculada pelo quociente entre a força máxima e a área de colagem. Os modos de rotura foram determinados por observação visual das superfícies de rotura. Realizaram-se cinco ensaios para cada condição. Para os ensaios *block shear* foi necessário desenvolver e fabricar a ferramenta apresentada na Figura 11.6 para solicitar a junta convenientemente. Os desenhos de fabrico desta ferramenta estão apresentados no Anexo 9.

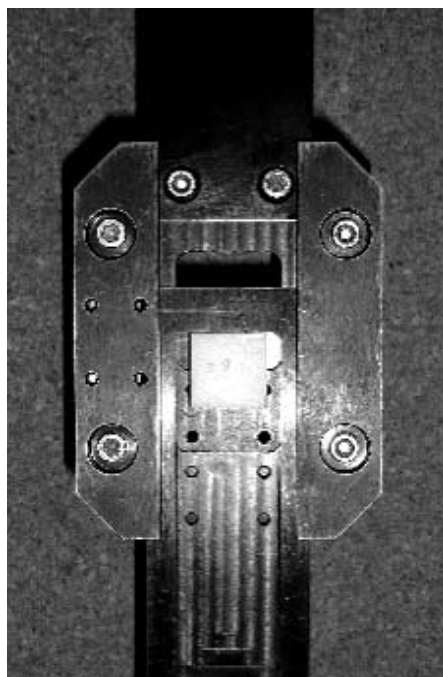


Figura 11.6 – Ferramenta utilizada para os ensaios *block shear*.

11.4 Condições de temperatura e humidade

Neste caso, JSS's e juntas *block shear* foram testadas após exposição a uma temperatura de 50°C e 80% de humidade relativa durante dois períodos de tempo distintos. No total foram testadas quarenta juntas, correspondendo a cinco provetes relativos a oito condições diferentes (variando o adesivo utilizado, o método de ensaio e o tempo de exposição às condições ambientais indicadas). A Tabela 11.1 mostra as diferentes combinações de adesivo/método de ensaio/tempo de exposição testadas neste trabalho. A exposição das juntas às condições ambientais mencionadas foi realizada numa estufa Weiss Technik, existente no laboratório de Ligações Adesivas da FEUP (Figura 11.7). A Figura 11.8 mostra a disposição das juntas no interior da estufa.

Tabela 11.1 – Tabela resumo dos resultados obtidos com os dois métodos de ensaio.

Adesivo	Método de ensaio/Tipo de junta	Tempo de exposição (h)
3M [®]	<i>Lap shear test method / JSS</i>	500
3M [®]	<i>Block shear test method / block shear</i>	
Loctite [®]	<i>Lap shear test method / JSS</i>	
Loctite [®]	<i>Block shear test method / block shear</i>	
3M [®]	<i>Lap shear test method / JSS</i>	1000
3M [®]	<i>Block shear test method / block shear</i>	
Loctite [®]	<i>Lap shear test method / JSS</i>	
Loctite [®]	<i>Block shear test method / block shear</i>	



Figura 11.7 – Estufa Weiss Technik.



Figura 11.8 – Disposição dos provetes no interior da estufa.

11.5 Resultados

A Figura 11.9 e Figura 11.10 sumarizam os valores médios de τ_m e respectivos desvios padrão para JSS's e juntas *block shear*, respectivamente, em função da preparação superficial dos aderentes, para ambos os adesivos testados. Estes gráficos mostram que a preparação superficial por abrasão manual dá os piores resultados, independentemente do adesivo utilizado e do método de teste. Para o adesivo 3M[®] DP-8005 e as juntas *block shear*, por exemplo, o máximo valor de τ_m foi de 15,01 MPa (sem lixagem) e o valor mínimo de τ_m foi de 10,26 MPa (abrasão com lixa de granulometria 180). Considerando o adesivo Loctite[®] 3030, o valor máximo de τ_m , segundo o método de ensaio *block shear*, foi de 18,52 MPa (sem lixagem) e o valor mínimo de τ_m foi de 10,85 MPa (abrasão com lixa de granulometria 180). Refira-se que, independentemente do adesivo utilizado, do método de ensaio e tempo de exposição, observaram-se roturas coesivas para as juntas sem lixagem (Figura 11.11 (a)), enquanto que para as juntas preparadas superficialmente por abrasão manual (granulometria 180 e 320) as roturas foram adesivas (Figura 11.11 (b)).

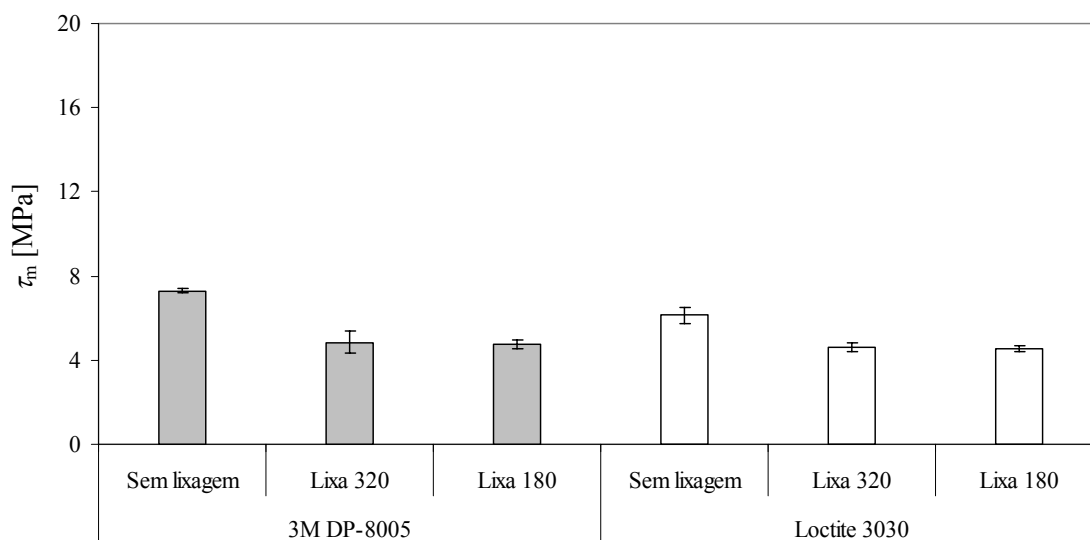


Figura 11.9 – Efeito da lixagem no valor de τ_m de JSS's PE-PE para os adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030.

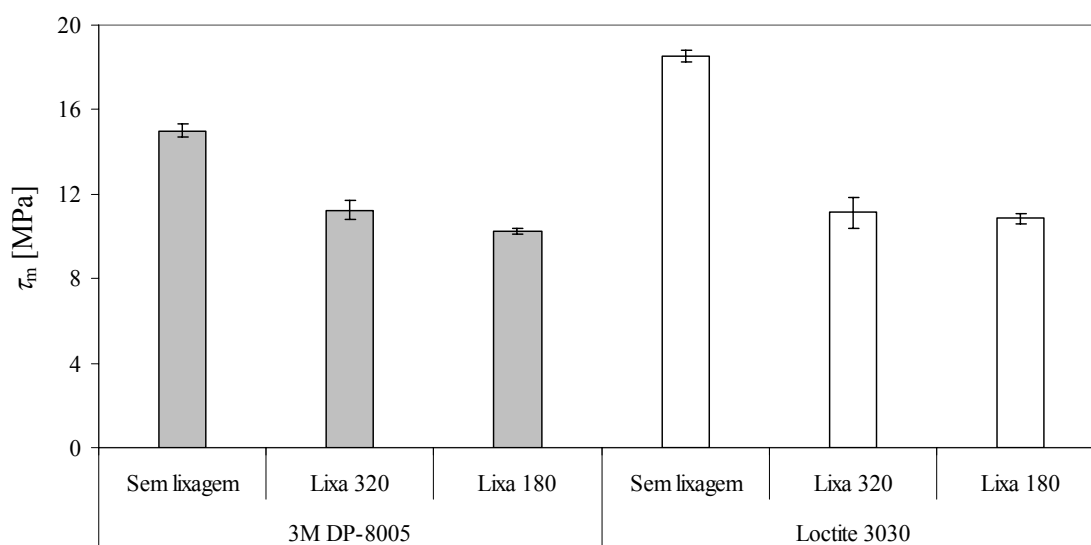


Figura 11.10 – Efeito da lixagem no valor de τ_m de juntas *block shear* de PE-PE para os adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030.

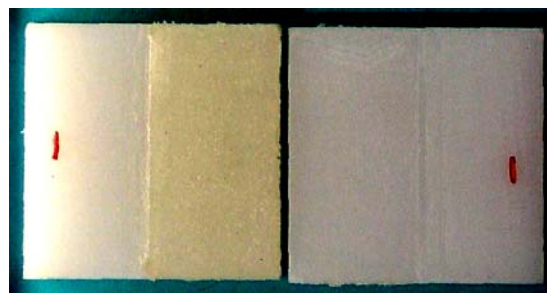
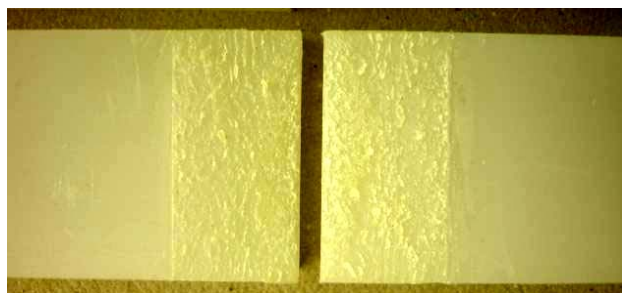


Figura 11.11 – Superfícies de rotura de juntas PE-PE: rotura coesiva (a) e rotura adesiva (b).

Os valores de τ_m obtidos para as JSS's e juntas *block shear* foram superiores para a preparação superficial por abrasão manual com lixa de granulometria 320, comparativamente com a granulometria de 180. No entanto, a diferença obtida não é significativa, especialmente para as JSS's, onde a diferença é bastante reduzida. Analisando estes resultados, pode-se afirmar que a abrasão das superfícies dos substratos a ligar diminui a resistência das juntas. De facto, embora este processo não altere consideravelmente a energia de superfície, as ranhuras criadas na superfície do substrato não são preenchidas com adesivo antes da sua cura, devido à falta de molhagem resultante da baixa energia superficial destes substratos, provocando o aprisionamento de bolhas de ar nestas regiões entre o aderente e o adesivo. Tal como explicado por Petrie [122], este fenómeno reduz a área de ligação, aumentando as tensões na interface entre o aderente e o adesivo. Tendo em conta as mesmas condições, o valor de τ_m é muito inferior para as JSS's, comparativamente com as *block shear*. Por exemplo, as juntas coladas com o adesivo Loctite® 3030, sem tratamento superficial por abrasão, exibiram valores de τ_m de 6,14 MPa e 18,52 MPa com os métodos de ensaio *lap shear* e *block shear*, pela ordem respectiva. Os valores de τ_m inferiores obtidos para o método *lap shear* devem-se à flexão significativa das JSS's (Figura 11.12), o que induz tensões de arrancamento na camada de adesivo. Para as juntas *block shear*, estas tensões são minimizadas [28, 122]. Com o método de ensaio *lap shear*, obtiveram-se valores de τ_m inferiores para o adesivo Loctite® 3030, comparativamente com o adesivo 3M® DP-8005, o que sugere que este adesivo é mais sensível a solicitações de arrancamento. No entanto, utilizando o método de ensaio *block shear*, o adesivo Loctite® 3030 apresenta melhores resultados uma vez que neste caso a camada de adesivo está sujeita praticamente a corte puro.

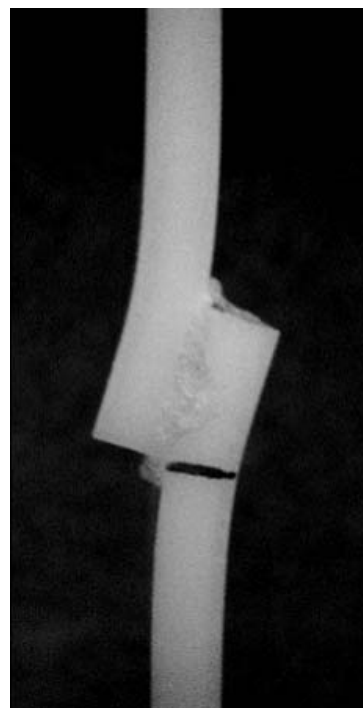


Figura 11.12 – Flexão da JSS durante o ensaio.

Foram também realizados ensaios com JSS's sem qualquer limpeza prévia dos substratos, tendo-se verificado que a resistência da junta foi ligeiramente inferior, em cerca de 1%, à obtida com substratos previamente limpos com isopropanol. Os resultados obtidos com juntas PE-PP e PP-PP serão apresentados no capítulo seguinte.

A Figura 11.13 e Figura 11.14 mostram, para as JSS's e juntas *block shear*, pela ordem respectiva, o efeito da exposição a uma temperatura de 50°C e humidade relativa de 80%, por períodos de tempo até 1000 horas, nos valores de τ_m . Um grupo de juntas esteve sujeito a estas condições durante 500 horas enquanto que outro grupo esteve sujeito durante 1000 horas (Tabela 11.1). Constatou-se que o valor de τ_m não foi praticamente afectado pela exposição a estas condições, para as juntas coladas com o adesivo 3M® DP-8005. No entanto, para as juntas coladas com o adesivo Loctite® 3030 e testadas pelo método *block shear*, o valor de τ_m

foi claramente afectado pelas condições ambientais utilizadas (Figura 11.14). No entanto, para as JSS's não se verificou esta dependência de forma tão pronunciada, embora nalguns casos a dispersão de resultados tenha sido elevada (Figura 11.13). Os resultados obtidos com o adesivo Loctite[®] 3030 dão a dispersão de valores mais elevada e, por esse motivo, a influência destas condições precisa de ser confirmada com novos testes.

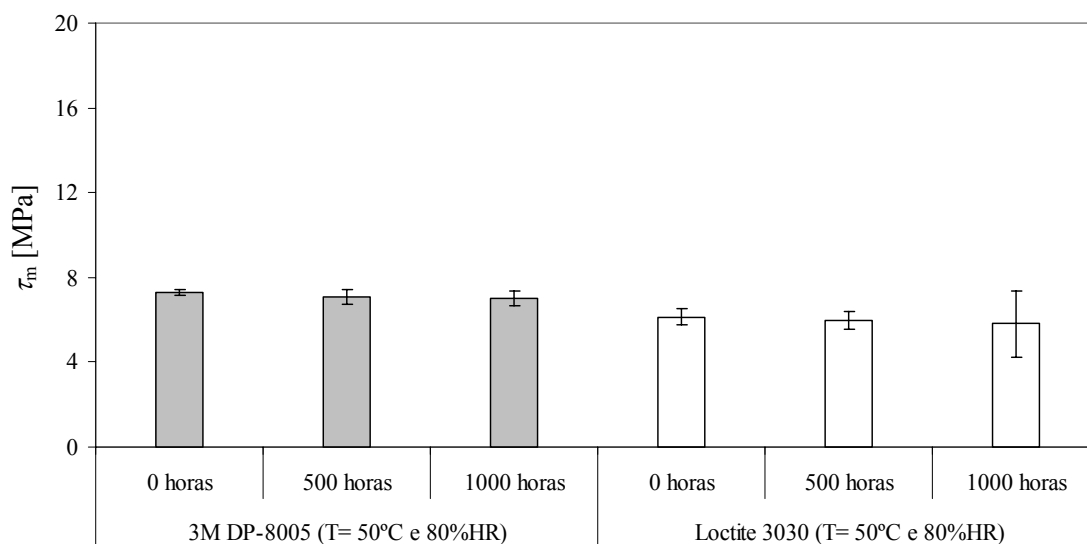


Figura 11.13 – Efeito da temperatura e humidade no valor de τ_m de JSS's PE-PE em função do tempo de exposição e tipo de adesivo.

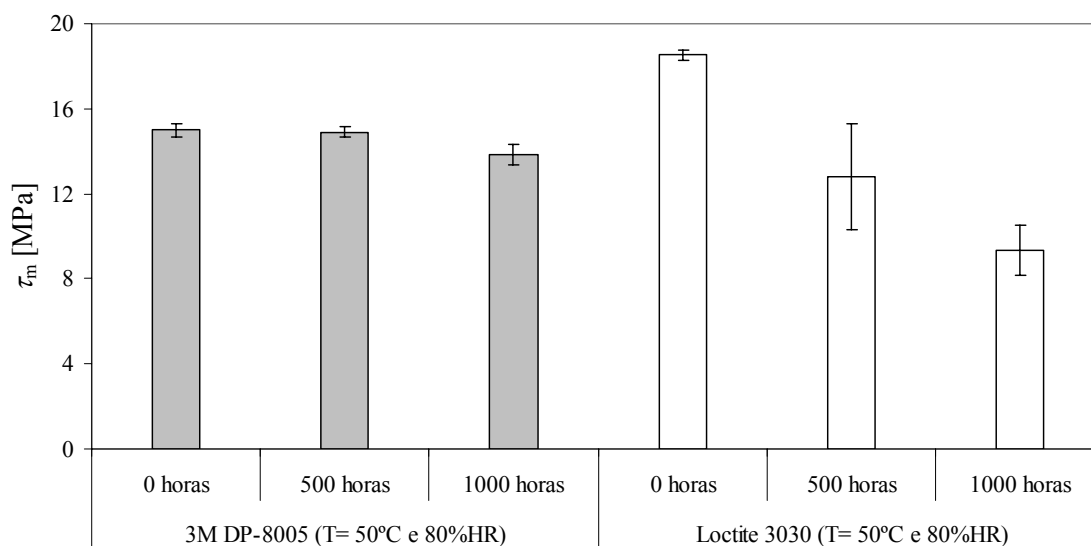


Figura 11.14 – Efeito da temperatura e humidade no valor de τ_m de juntas *block shear* de PE-PE em função do tempo de exposição e tipo de adesivo.

11.6 Conclusões

Neste capítulo, utilizaram-se os adesivos acrílicos de dois componentes 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030, especialmente formulados para a colagem de plásticos com baixa energia superficial, como o PE e o PP, caracterizados por garantirem a ocorrência de roturas coesivas da camada de adesivo sem uma preparação prévia das superfícies a ligar. De facto, com este tipo de adesivos, o processo de colagem consiste apenas de um único passo. No entanto, é conveniente que as superfícies a ligar estejam secas e limpas de tinta, filmes de óxido, óleos, poeiras, agentes desmoldantes e outros contaminantes superficiais. Relativamente aos resultados obtidos experimentalmente, regista-se que o processo de preparação superficial por abrasão manual causou uma grande diminuição dos valores de τ_m alcançados pelos dois adesivos utilizados neste estudo, independentemente do método de ensaio utilizado (*lap shear* ou *block shear*). Os resultados permitiram concluir que o método de ensaio *block shear*, preconizado pela norma ASTM D4501, é mais adequado para determinar a resistência ao corte de juntas utilizando aderentes flexíveis e de resistência mecânica reduzida, comparando com os métodos de ensaio apresentados nas normas ASTM D3163 ou ASTM D1002, correspondentes ao método *lap shear*. O adesivo Loctite[®] 3030, comparando com o adesivo 3M[®] DP-8005, apresentou maior resistência ao corte (ensaio *block shear*) mas pior comportamento quando sujeito a esforços de arrancamento (ensaio *lap shear*). Tendo em conta o comportamento das juntas sujeitas a condições de temperatura (50°C) e humidade relativa (80%), observou-se que os valores de τ_m para as juntas coladas com o adesivo 3M[®] DP-8005 não sofreram estatisticamente uma degradação significativa (com a exposição a estas condições até 1000 horas). Para o adesivo Loctite[®] 3030, as JSS's exibiram um comportamento semelhante, enquanto que as juntas *block shear*, para as condições referidas, exibiram uma diminuição acentuada de τ_m .

Capítulo 12

ENSAIOS DE JSS'S DE PE COM PE E COM OUTROS MATERIAIS

12.1 Introdução

A partir dos ensaios que envolveram os adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030, apresentados nos capítulos 10 e 11, podemos constatar que o adesivo da 3M[®], de uma forma geral, apresenta melhores propriedades (tracção, corte, taxa crítica de libertação de energia em modo puro I e temperatura de transição vítrea). Além disso, as juntas de sobreposição simples (JSS's) coladas com o adesivo da 3M[®] apresentaram melhor comportamento mecânico, que o obtido com o adesivo da Loctite[®]. Por estes motivos, no estudo apresentado neste capítulo, utilizou-se apenas o adesivo 3M[®] DP-8005.

No capítulo anterior verificou-se que a utilização do adesivo 3M[®] DP-8005, na colagem de substratos de PE e PP, garantiu a ocorrência de roturas coesivas da camada de adesivo realizando apenas uma prévia limpeza das superfícies com isopropanol. Nesta fase pretende-se analisar o comportamento do adesivo na ligação de outros materiais, nomeadamente de uma liga de alumínio e de dois compósitos de matriz polimérica (CFRP e GFRP).

Assim, numa primeira fase apresenta-se o estudo da resistência ao corte de JSS's de aderentes de materiais distintos ligadas com o adesivo acrílico 3M[®] DP-8005. Consideraram-se JSS's de PE-AL, AL-AL, PE-CFRP12 e CFRP12-CFRP12. Experimentalmente, foi determinada a influência de vários tratamentos superficiais da liga de alumínio e do CFRP sobre a resistência ao corte das JSS's. Estes tratamentos incluem ataque químico com ácido crómico, granalhagem e abrasão com lixa de diferentes granulometrias. A resistência ao corte das diferentes JSS's obtida experimentalmente foi comparada com o respectivo valor numérico.

Numa segunda fase realizou-se a avaliação experimental e numérica da resistência de JSS's com aderentes idênticos e diferentes ligadas com o mesmo adesivo acrílico (3M[®] DP-8005). Os materiais dos aderentes incluem o PE, PP, CFRP e GFRP. Foram testadas as seguintes combinações de aderentes: PE-PE, PE-PP, PE-CFRP, PE-GFRP, PP-PP, CFRP-CFRP e GFRP-GFRP. Consideraram-se ainda aderentes de CFRP com espessuras distintas (1,2 mm: CFRP12 e 2,4 mm: CFRP24). Um dos objectivos foi estudar a influência da rigidez dos aderentes na resistência das JSS's, uma vez que este parâmetro influencia significativamente a amplitude das tensões de arrancamento na camada de adesivo.

Os resultados experimentais obtidos nas duas fases anteriormente referidas foram também utilizados para avaliar a adaptabilidade do modelo de dano coesivo com forma trapezoidal (apresentado no capítulo 8) na modelação de uma camada fina do adesivo mencionado. Assim, os resultados experimentais foram comparados com as simulações numéricas realizadas no ABAQUS[®], incluindo este modelo de dano coesivo.

12.2 Condições dos ensaios e da simulação numérica

A Figura 8.3 (página 101) apresenta a geometria das JSS's, bem como as suas dimensões características. Tal como já foi descrito no capítulo 8, os valores do comprimento da junta entre as amarras de fixação (L), do comprimento de sobreposição (l_s) e da espessura da camada de adesivo (e_A) foram mantidos constantes. No entanto, foram considerados diferentes valores para a espessura e largura dos substratos (e_s e B , respectivamente). A Tabela 8.1 (página 101) apresenta os valores de e_s e B utilizados. As curvas σ - ε até à rotura do PE e do PP foram obtidas experimentalmente com ensaios à tracção (capítulo 7) e introduzidas nos modelos numéricos para simular o seu comportamento. Para os aderentes de CFRP e GFRP, apenas se considerou numericamente o comportamento elástico ortotrópico, dado que não se observou deformação plástica destes materiais após teste das JSS's. As propriedades elásticas do CFRP são apresentadas na Tabela 8.5 (página 108), enquanto que o GFRP foi considerado por aproximação isotrópico, com as propriedades elásticas já descritas no capítulo 8.

As juntas foram executadas com o procedimento já apresentado no sub-capítulo 11.3 (página 222), para o caso do *lap shear test method*. Contudo, podemos referir que o valor de e_A ($\approx 0,2$ mm) foi garantido pelas microesferas de vidro existentes no próprio adesivo. O excesso de adesivo nas extremidades da sobreposição foi removido em todas as juntas. O correcto alinhamento dos dois aderentes, bem como o valor de l_s (12,5 mm), foram garantidos com o dispositivo já apresentado na Figura 11.3 (página 223) e que permitiu a optimização da técnica de colagem das JSS's. Colaram-se calços nas extremidades das JSS's para garantir um alinhamento correcto da junta na máquina de ensaios. A cura do adesivo ocorreu à temperatura ambiente e os ensaios foram realizados uma semana após a colagem dos substratos. Utilizou-se uma máquina de ensaios electro-mecânica Instron[®] modelo 4208 equipada com uma célula de 5 kN e com amarras de fricção. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, a uma velocidade de 1,3 mm/min e com uma distância inicial entre as amarras de fixação de 138,5 mm.

A resistência ao corte das JSS's foi determinada pelo método de teste *Lap Shear Test Method* [317, 319]. Nos gráficos apresentados, utiliza-se a tensão de corte média (τ_m) para comparar os resultados entre as diversas juntas, sendo calculada como o rácio entre o valor da carga máxima suportada por cada provete e a respectiva área de ligação, avaliada individualmente para cada provete do ensaio. Os valores relatados para cada configuração de junta são uma

média de, pelo menos, cinco ensaios. Os modos de rotura das juntas foram determinados por inspecção visual e por microscopia electrónica de varrimento (MEV).

12.3 Efeito da preparação superficial

Utilizaram-se diferentes técnicas de preparação dos substratos, dependendo do material considerado. Os substratos de PE apenas foram limpos com isopropanol. De facto, este método simples garante a existência de roturas coesivas para o adesivo utilizado (3M[®] DP-8005). Para as JSS's de PE-CFRP12 e CFRP12-CFRP12, testaram-se três preparações superficiais diferentes para os substratos de CFRP: limpeza com acetona, abrasão utilizando lixa de granulometria 100 e acabamento com *peel-ply*. Neste último, o *peel-ply* foi removido e as superfícies limpas com acetona antes da aplicação do adesivo. O aspecto geral destas superfícies pode ser observado na Figura 12.1 que apresenta uma imagem, com ampliação de 100×, obtida por MEV. Nas JSS's de PE-AL, as superfícies de ligação dos substratos de AL foram preparadas pelos métodos seguintes: limpeza com acetona, abrasão manual com lixas de granulometria de 180 e 320, granalhagem e ataque químico com ácido crómico (procedimento na página 285). No caso das JSS's de AL-AL, apenas foi considerada a granalhagem das superfícies a ligar. As superfícies submetidas a operações de lixagem ou granalhagem foram limpas novamente com acetona e deixadas secar antes da aplicação do adesivo. A Figura 12.4 (a) apresenta uma imagem com uma ampliação de 30000×, obtida por MEV, onde se pode observar a morfologia da superfície da liga de alumínio após o ataque químico com ácido crómico. A morfologia das superfícies sujeitas à granalhagem é apresentada na imagem, com ampliação de 100×, da Figura 12.4.

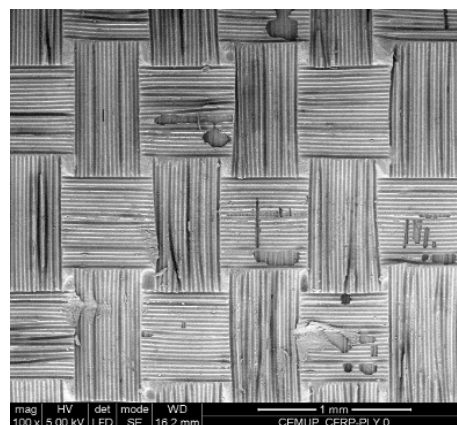
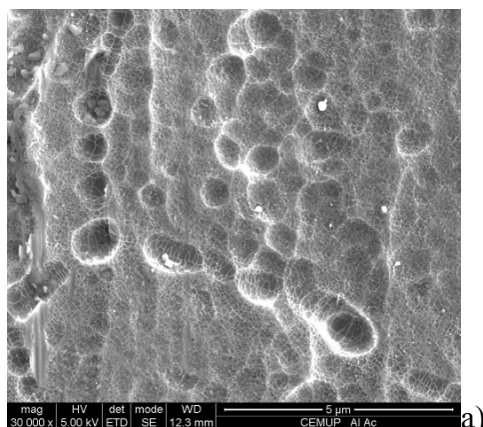
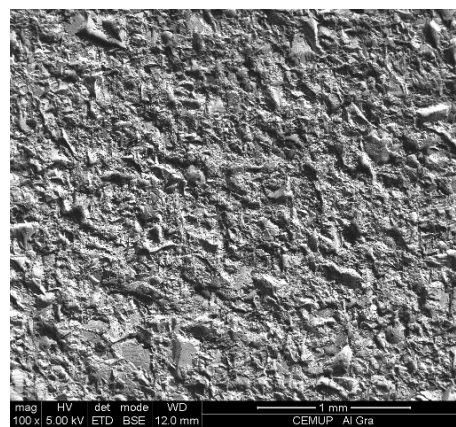


Figura 12.1 – Aspecto da superfície dos substratos CFRP12 com preparação por *peel-ply*.



a)



b)

Figura 12.2 – Morfologia das superfícies dos substratos de AL com preparação por ataque químico com ácido crómico (a) e por granalhagem (b).

12.3.1 Resultados

Apresentam-se na Figura 12.3 as configurações deformadas das JSS's de PE-CFRP12 (a) e PE-AL (b) instantes antes da rotura. A Figura 12.4 mostra as superfícies de rotura obtidas para JSS's de PE-CFRP12 e para as diferentes preparações superficiais utilizadas nos substratos CFRP, ou seja, limpeza com acetona (a), abrasão com lixa de granulometria 100 (b) e com acabamento de *peel-ply* (c). Nas superfícies de rotura do aderente de PE observou-se sempre a existência de adesivo. Nestas juntas, o aderente de compósito submetido à operação de lixagem é o que apresenta maior quantidade de adesivo na sua superfície de rotura. Contudo, também nos outros casos é possível observar a existência de adesivo nas superfícies de rotura do aderente CFRP12. A partir da Figura 12.4 é possível observar que para os dois primeiros casos ocorreu transferência de fibras do compósito para a superfície de rotura do aderente de PE, indicando a ocorrência de rotura interlaminar da superfície do compósito.

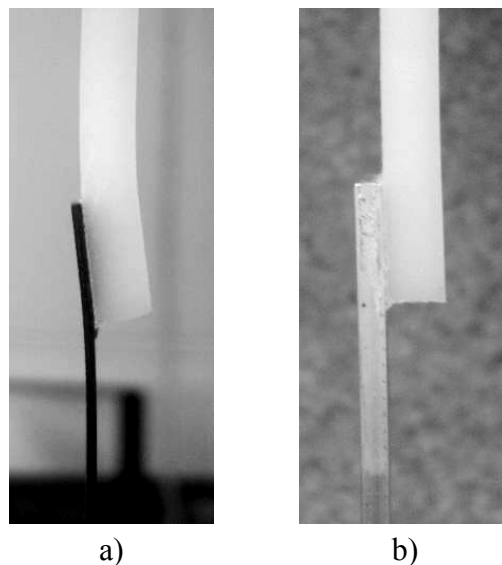


Figura 12.3 – Configuração deformada das JSS's de PE-CFRP12 (a) e PE-AL (b) instantes antes da rotura.

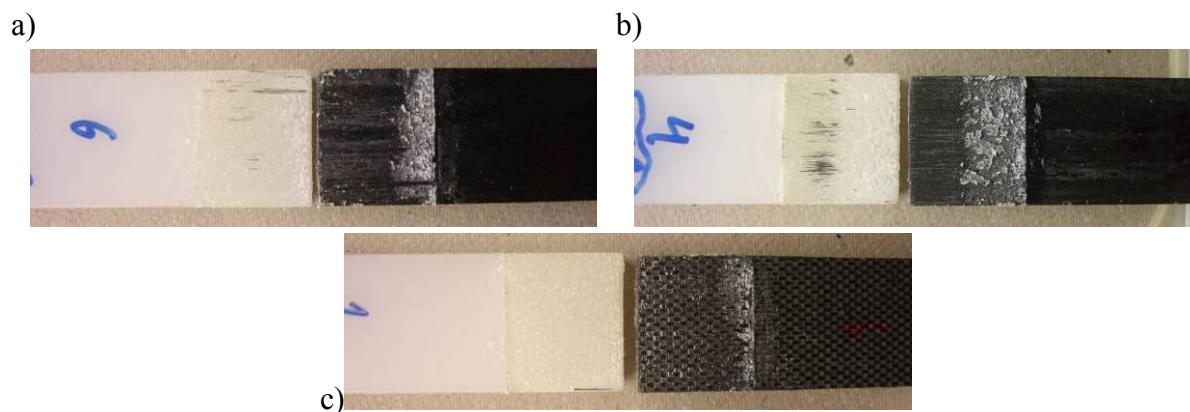


Figura 12.4 – Superfícies de rotura obtidas para as JSS's de PE-CFRP12 com diferentes preparações superficiais para o CFRP12: limpeza com acetona (a), abrasão com lixa de granulometria 100 (b) e com acabamento de *peel-ply* (c).

A Figura 12.5 diz respeito às JSS's de CFRP12-CFRP12, contemplando as roturas obtidas em juntas com substratos previamente preparados por abrasão com lixa de granulometria 100 (a) e com acabamento de *peel-ply* (b). As imagens apresentadas nesta figura permitem verificar que, para os dois tipos de preparação, a rotura foi coesiva.

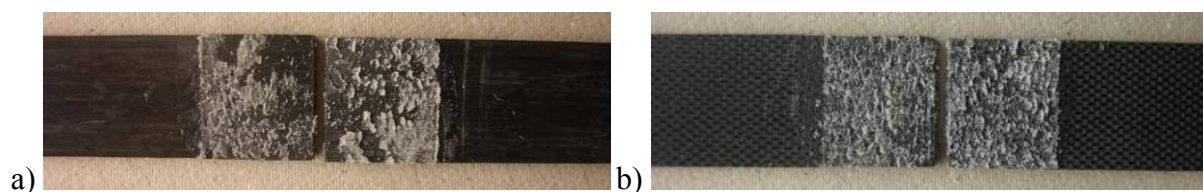


Figura 12.5 – Exemplos de roturas para as JSS's de CFRP12-CFRP12 com duas preparações superficiais distintas para o CFRP12: abrasão com lixa de granulometria 100 (a) e com acabamento de *peel-ply* (b).

Na Figura 12.6 pode observar-se mais em pormenor as superfícies de rotura envolvendo aderentes de PE (a) e CFRP12 com preparação por lixagem (b) e por *peel-ply* (c). Mais uma vez é perfeitamente visível a camada de adesivo sobreposta na superfície do aderente.

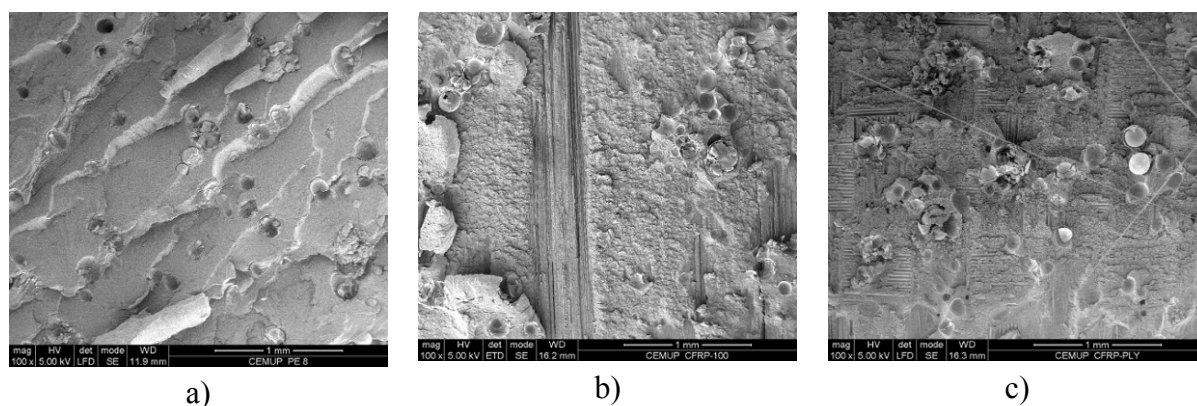


Figura 12.6 – Imagens de superfícies de rotura obtidas por MEV (electrões secundários e ampliação de 100 x) para os aderentes: PE (a), CFRP com preparação por lixagem (b) e com acabamento *peel-ply* (c).

As superfícies de rotura para as JSS's de PE-AL são apresentadas na Figura 12.7, para as diferentes preparações superficiais dos substratos de alumínio.

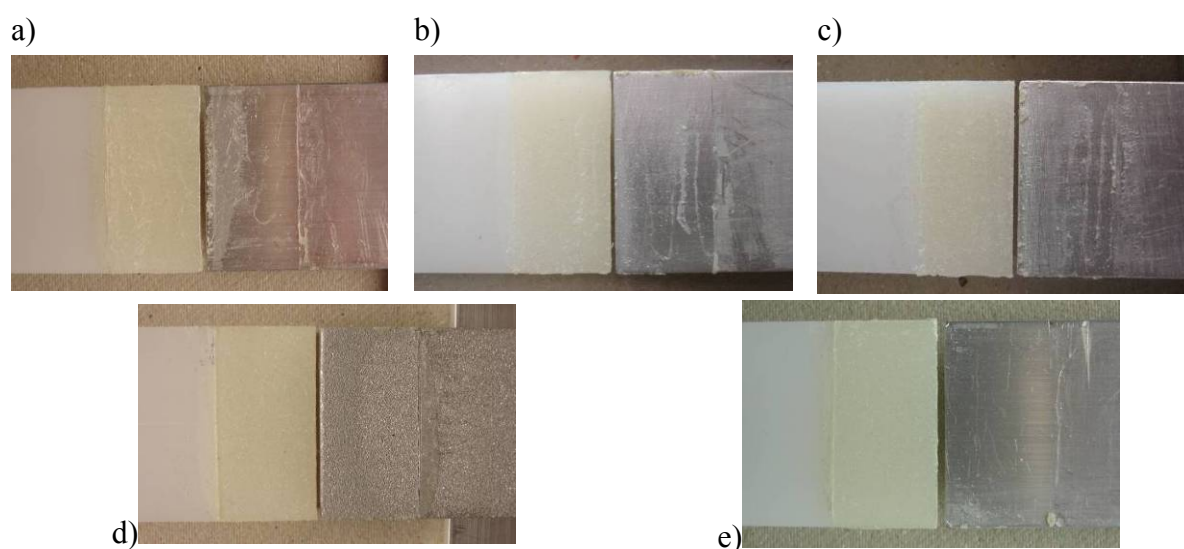


Figura 12.7 – Exemplos de roturas para as JSS's de PE-AL com diferentes preparações superficiais para o CFRP12: limpeza com acetona (a), abrasão com lixa de granulometria 320 (b), abrasão com lixa de granulometria 180 (c), granalhagem (d) e ataque com ácido crómico (e).

Na Figura 12.8 mostra-se um exemplo das superfícies de rotura obtidas para uma JSS de AL-AL com as superfícies da liga de alumínio preparadas por granalhagem.



Figura 12.8 – Exemplo da rotura obtida para a JSS de AL-AL com as superfícies preparadas por granalhagem.

As roturas nas juntas PE-AL e AL-AL foram essencialmente adesivas no aderente de alumínio e com pequenas zonas coesivas. A dimensão destas zonas coesivas variou em função da preparação das superfícies dos substratos de AL e, de uma forma geral, aumentou segundo a seguinte ordem: limpeza com acetona, lixagem com lixa 320, lixagem com lixa 180 e granalhagem. Ou seja, de uma forma geral foi a preparação por granalhagem que proporcionou uma maior área de rotura coesiva. Nesta ordenação não se colocou a preparação por ataque químico com ácido crómico porque, neste caso, ocorreu uma grande dispersão na dimensão das zonas coesivas. Com esta preparação superficial, a área total referente à rotura adesiva foi muito superior à área referente à rotura coesiva. Esta relação entre as áreas de rotura coesiva e rotura adesiva foi também obtida para as juntas em que os substratos de AL foram apenas sujeitos a uma limpeza com acetona.

A Figura 12.9 apresenta imagens obtidas em MEV, por electrões retrodifundidos, de superfícies de rotura de aderentes de AL submetidos a lixagem (a) e a granalhagem (b) e (c). Nestas imagens as zonas mais escuras correspondem ao adesivo e as mais claras ao alumínio.

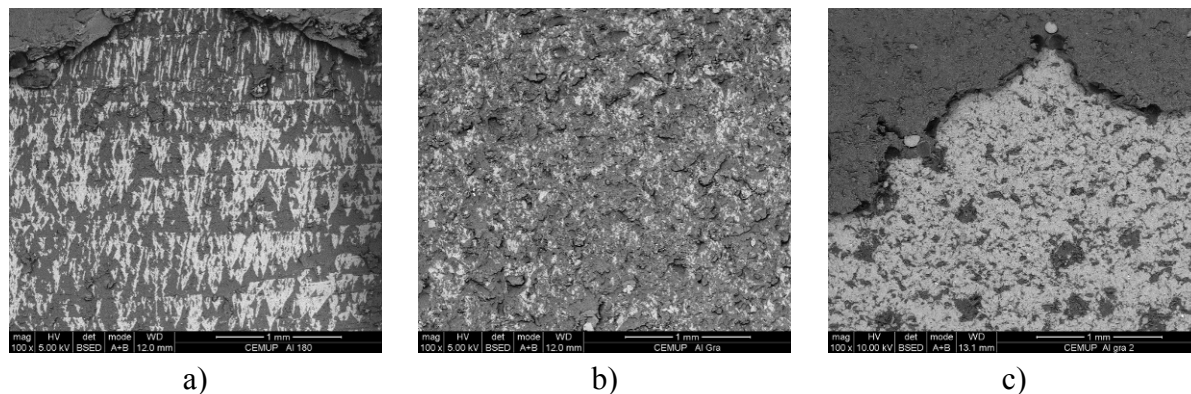


Figura 12.9 – Imagens de superfícies de rotura obtidas por MEV (electrões retrodifundidos e ampliação de 100 ×) para aderentes de AL com preparação por abrasão com lixa 180 (a) e por granalhagem (b) e (c).

Na primeira imagem da Figura 12.9 é visível a existência das já referidas zonas coesivas. Para a preparação por granalhagem, a imagem (b) foi obtida numa zona onde ocorreu rotura

coesiva (observa-se essencialmente adesivo). Na parte superior da imagem (c) observa-se apenas adesivo e na parte inferior existem pequenas zonas coesivas dispersas pela superfície.

Na Figura 12.10 apresenta-se uma imagem da superfície de rotura de um aderente de AL submetido a uma preparação por ataque químico com ácido crómico. É notório que na parte superior da imagem se observa a existência de adesivo, indicando tratar-se de uma zona de rotura coesiva, enquanto a parte inferior (zona clara) corresponde a uma zona de rotura adesiva. Com esta preparação superficial dos substratos de alumínio as zonas de rotura adesiva foram significativamente maiores que as de rotura coesiva.

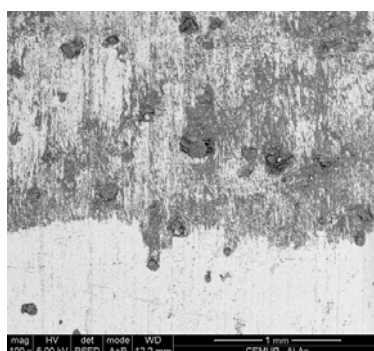


Figura 12.10 – Imagem da superfície de rotura obtida por MEV (electrões retrodifundidos e ampliação de 100 ×) de um aderente de AL com preparação por ataque químico com ácido crómico.

A Tabela 12.1 sumaria o tipo de preparação superficial de cada substrato e o modo de rotura observado para as JSS's ensaiadas.

Tabela 12.1 – Modos de rotura observados em função da preparação superficial.

JSS	Preparação superficial	Modo de rotura
PE-CFRP12	PE: limpeza com isopropanol CFRP: limpeza com acetona	Rotura coesiva e rotura interlaminar no aderente de CFRP
	PE: limpeza com isopropanol CFRP: lixagem granulometria 100	Rotura coesiva e rotura interlaminar no aderente de CFRP
	PE: limpeza com isopropanol CFRP: <i>Peel-ply</i>	Rotura coesiva e rotura aparentemente adesiva no aderente de CFRP
CFRP12-CFRP12	lixagem granulometria 100 em ambos os substratos	Rotura coesiva e rotura interlaminar no aderente de CFRP
	<i>Peel-ply</i> em ambos os substratos	Rotura coesiva
PE-AL	PE: limpeza com isopropanol AL: limpeza com acetona	Rotura predominantemente adesiva no aderente de alumínio, regiões coesivas muito pequenas
	PE: limpeza com isopropanol AL: lixagem granulometria 320	Rotura predominantemente adesiva no aderente de alumínio, regiões coesivas muito pequenas
	PE: limpeza com isopropanol AL: lixagem granulometria 180	Rotura predominantemente adesiva no aderente de alumínio, regiões coesivas pequenas
	PE: limpeza com isopropanol AL: granalhagem	Rotura mista (coesiva e adesiva no aderente de alumínio)
	PE: limpeza com isopropanol AL: ácido crómico	Rotura predominantemente adesiva no aderente de alumínio, regiões coesivas muito pequenas
	Granalhagem em ambos os substratos	Rotura predominantemente adesiva e regiões coesivas pequenas

A Figura 12.11 mostra uma comparação entre as curvas de P - δ experimentais e numéricas para a JSS de PE-CFRP12. Nesta figura pode ser observado que o modelo numérico trapezoidal simula correctamente a rigidez inicial da JSS. No entanto, a partir de um dado deslocamento, começa a observar-se uma discrepância nos valores de δ . Esta diferença é atribuída ao deslizamento dos provetes nas amarras da máquina, tendo também ocorrido para as restantes configurações de junta. Por outro lado, a força máxima sustentada pela junta foi prevista de forma aceitável.

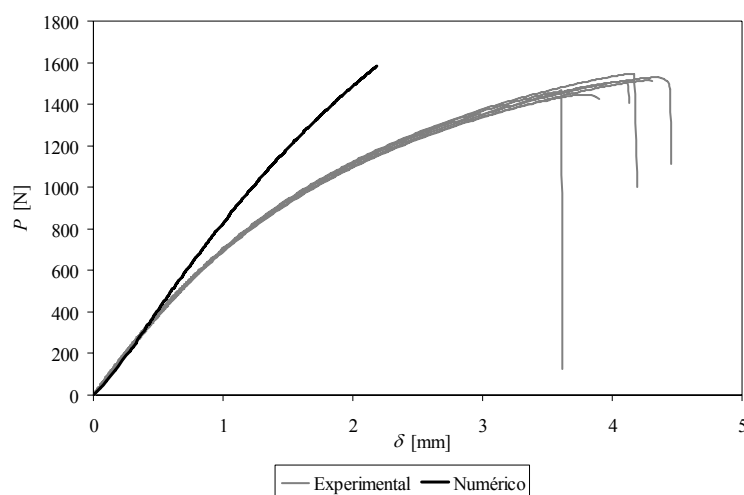


Figura 12.11 – Comparação entre as curvas P - δ experimentais e numéricas para a JSS de PE-CFRP12.

A Figura 12.12 apresenta os resultados experimentais médios e previsão numérica de τ_m (tensão de corte média) para as combinações de aderentes e tratamentos superficiais testados, incluindo o desvio padrão dos resultados experimentais. Refira-se que nas simulações numéricas o início e propagação do dano ocorrem apenas no adesivo, pelo que os valores de τ_m apresentados pressupõem rotura coesiva.

Os resultados da análise numérica apresentaram uma boa concordância com os resultados experimentais para as JSS's de PE-CFRP12 e CFRP12-CFRP12. Para estas juntas as roturas foram predominantemente coesivas da camada de adesivo. Nos aderentes de CFRP preparados por lixagem, a rotura foi essencialmente coesiva, evidenciando uma boa adesão entre o adesivo e este tipo de superfície. Nas juntas PE-CFRP12 com os aderentes de CFRP sujeitos apenas à limpeza com acetona, a rotura também foi essencialmente coesiva mas, neste caso, observou-se uma tendência ligeiramente maior para a rotura interlaminar do CFRP. No caso do acabamento superficial com *peel-ply* registou-se a ocorrência de roturas parcialmente adesivas no CFRP, ou seja, com este tipo de preparação a adesão do adesivo ao aderente foi menor, justificando os valores de τ_m experimentais ligeiramente inferiores. Assim, os melhores resultados obtidos para as JSS's de PE-CFRP12 correspondem à limpeza com acetona e abrasão por processo manual de lixagem (aproximadamente 8 MPa). Valores ligeiramente menores foram obtidos para a preparação por *peel-ply*.

Os resultados experimentais e numéricos mostram um valor de τ_m mais elevado para as JSS's de CFRP12-CFRP12, comparativamente com as JSS's de PE-CFRP12, uma vez que para a primeira combinação de aderentes a flexão da junta e, consequentemente a magnitude das tensões de arrancamento, são inferiores, aumentando a resistência da junta. Também neste caso, a preparação por *peel-ply*, embora tenha proporcionado roturas coesivas, deu resultados inferiores aos obtidos com a preparação por lixagem. Com estes resultados, conclui-se que a preparação por *peel-ply* conferiu à superfície características, como por exemplo de rugosidade, menos adequadas que as obtidas com o processo de lixagem.

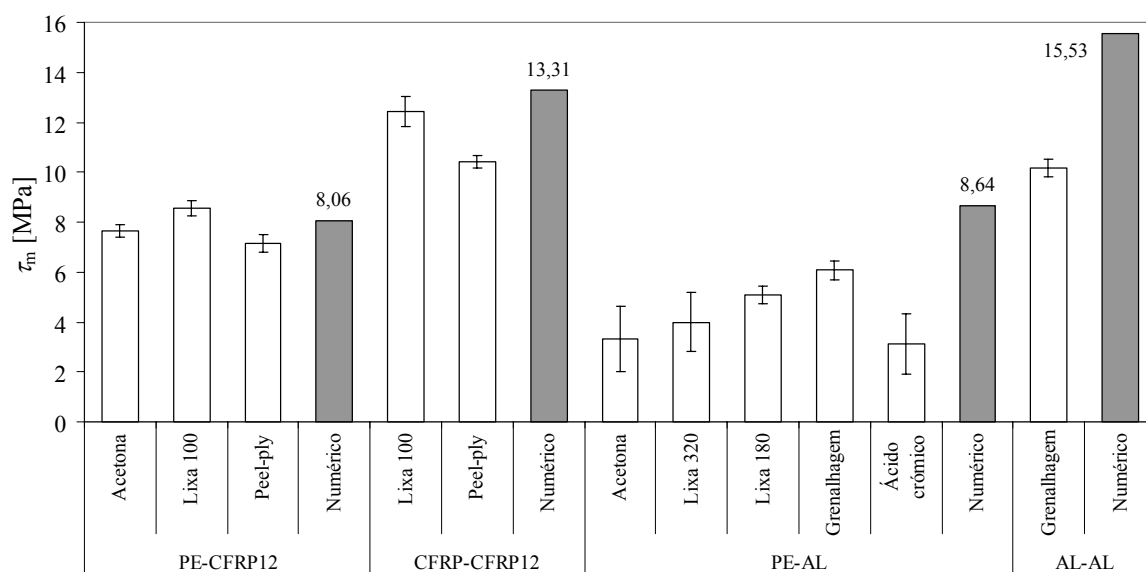


Figura 12.12 – Valores de τ_m experimentais e numéricos para as diferentes combinações de substratos e tratamentos superficiais considerados.

Os piores resultados de τ_m foram obtidos para as JSS's de PE-AL, com um máximo de 6,07 MPa obtido para as JSS's envolvendo preparação superficial dos aderentes de alumínio por granalhagem. A diferença observada entre os resultados experimentais e as simulações, para as JSS's de PE-AL, foi causada pelo facto de, experimentalmente, se terem obtido roturas essencialmente adesivas (Figura 12.7). De facto, o modelo de dano simula numericamente uma rotura coesiva da camada de adesivo, enquanto que nos ensaios experimentais ocorreram roturas adesivas. A partir dos resultados experimentais, apresentados na Figura 12.12, verifica-se que a resistência das juntas PE-AL aumentou com o incremento da rugosidade superficial do aderente de alumínio mas, como já foi referido, não se chegou a obter roturas coesivas.

Ainda a partir da Figura 12.12 pode-se constatar que os valores de τ_m , obtidos com a preparação das superfícies de alumínio por ataque químico com ácido crómico, foram bastante reduzidos (o valor médio foi de 3,10 MPa). Este tipo de preparação não melhorou os valores de τ_m que chegam a ser inferiores aos obtidos nas juntas PE-AL, com substratos de AL sujeitos apenas a uma limpeza com acetona. Neste caso o valor médio de τ_m foi de

3,33 MPa. Refira-se que a preparação superficial por ataque com ácido crómico também foi realizada em substratos de AL previamente sujeitos a lixagem e a granalhagem. Contudo, este tipo de preparação não melhorou a resistência média ao corte (τ_m) das juntas. Por exemplo, o valor médio de τ_m obtido em juntas PE-AL com uma preparação do substrato de alumínio por granalhagem seguida de ataque com ácido crómico, foi inferior ao obtido utilizando apenas a preparação por granalhagem. No primeiro caso foi de 4,97 MPa e no segundo, como anteriormente referido, foi de 6,07. Ou seja, a preparação dos substratos de alumínio por ataque químico com ácido crómico é, para o adesivo utilizado, totalmente inapropriada.

A dispersão nos resultados das JSS's de PE-AL, perfeitamente evidente, por exemplo, para a preparação do alumínio por ataque químico, foi causada por diferentes rácios de áreas correspondentes a rotura adesiva/rotura coesiva de juntas do mesmo tipo. De facto, observou-se que maiores áreas percentuais de rotura coesiva levam a valores de τ_m mais elevados. Devido a estes resultados, conclui-se que os tratamentos de superfície testados para os aderentes de alumínio não são adequados para o adesivo acrílico em análise, uma vez que a interface entre o adesivo e o aderente de AL apresentou propriedades mecânicas e de fractura inferiores às respectivas propriedades coesivas da camada de adesivo. Seguindo este comportamento, as JSS's de AL-AL exibiram valores de τ_m experimentais também muito inferiores aos respectivos valores numéricos, devido às roturas predominantemente adesivas. No entanto, numericamente obtém-se o valor de τ_m mais elevado de todas as configurações de junta testadas, uma vez que esta configuração é a mais rígida.

12.3.2 Conclusões

Neste estudo avaliou-se a resistência ao corte de JSS's de aderentes de materiais distintos ligadas com o adesivo acrílico 3M[®] DP-8005. Consideraram-se JSS's de PE-AL, AL-AL, PE-CFRP12 e CFRP12-CFRP12. Determinou-se experimentalmente a influência de vários tratamentos superficiais do alumínio e do CFRP sobre a resistência ao corte das JSS's (ataque químico com ácido crómico, granalhagem e abrasão com lixa de diferentes granulometrias). O comportamento das diferentes JSS's foi simulado numericamente usando o modelo de dano coesivo trapezoidal em modo misto apresentado no capítulo 8. Os elementos finitos de interface foram introduzidos nos modelos numéricos com propriedades obtidas a partir de testes em bruto (modo I) e TAST (modo II) para o adesivo, substituindo os elementos finitos sólidos tradicionalmente utilizados para modelar o comportamento de adesivos. Verificou-se que o valor de τ_m foi significativamente influenciado pela rigidez dos aderentes constituintes de cada configuração de JSS. A rigidez depende não só das propriedades elásticas isotrópicas ou ortotrópicas de cada aderente, mas também da sua espessura. Para as JSS's com aderentes mais flexíveis (PE-CFRP12 e PE-AL) a flexão foi significativa, levando à existência de tensões de arrancamento significativas nas extremidades do comprimento de sobreposição e a valores numéricos de τ_m inferiores, comparando com as restantes configurações de junta testadas (CFRP12-CFRP12 e AL-AL). Experimentalmente, obteve-se valores de τ_m próximos

para as JSS's de PE-CFRP12 e CFRP12-CFRP12, enquanto que para as restantes, os resultados experimentais foram bastante inferiores. Este comportamento deveu-se à incapacidade dos tratamentos superficiais efectuados garantirem uma boa adesão entre o adesivo e os aderentes de AL, o que resultou em roturas praticamente adesivas, pela interface entre a camada de adesivo e o aderente de AL. Como os modelos numéricos simulam uma rotura coesiva da camada de adesivo, o valor de τ_m foi sobrestimado. Desprezando este caso particular, obteve-se uma boa concordância entre os resultados experimentais e numéricos para as curvas de P - δ e cargas de rotura. Em geral, conclui-se que os modelos numéricos são adequados para simular o comportamento destas juntas. Sobre a adequação do adesivo acrílico testado (3M[®] DP-8005) para a ligação dos materiais utilizados neste trabalho, salienta-se que a limpeza dos aderentes garante uma rotura coesiva para o PE e CFRP. Para o aderente de AL, as técnicas de preparação de superfície avaliadas revelaram-se insuficientes para uma boa aderência entre o adesivo e o aderente de AL e, consequentemente, conseguir roturas coesivas da camada de adesivo.

12.4 Efeito da rigidez da junta

Neste estudo, foram consideradas várias combinações de materiais para os aderentes: PE, PP, CFRP e GFRP, este último com orientação de fibras aleatória. Como já foi referido no capítulo 8, foram consideradas duas espessuras para os aderentes de CFRP: CFRP12, com $e_s = 1,2$ mm, e CFRP24, com $e_s = 2,4$ mm. Consideraram-se JSS's com os materiais referidos acima, entre aderentes com o mesmo material, e também entre o PE com os restantes materiais. Utilizaram-se técnicas diferentes de preparação superficial para cada material do aderente. Os aderentes de PE e PP foram apenas sujeitos a uma limpeza com isopropanol. Com este método, é garantida a ocorrência de roturas coesivas [183]. Os aderentes de CFRP e GFRP foram submetidos a um processo de abrasão manual com lixa de grão 100 nas regiões de ligação, sendo posteriormente limpos com acetona. O procedimento para a colagem dos aderentes e as condições de ensaio já foram apresentados no sub-capítulo 12.2.

12.4.1 Resultados

A Figura 12.13 mostra a configuração deformada imediatamente antes da rotura para as JSS's que combinam um aderente de PE com outros materiais, pela ordem seguinte: PE-PE, PE-PP, PE-CFRP12, PE-GFRP e PE-CFRP24. O aumento gradual da rigidez do aderente complementar ao PE pela ordem apresentada na figura leva à redução da flexão das JSS's e correspondente diminuição das tensões de arrancamento (σ_y) e de corte (τ_{xy}), descrita no capítulo 8. As roturas obtidas foram essencialmente coesivas na camada de adesivo, com a excepção das JSS's envolvendo aderentes de GFRP, onde se observou sempre rotura pela camada superficial do GFRP. A Figura 12.14 apresenta como exemplo as superfícies de rotura coesivas obtidas para JSS's de PE-PP (a) e CFRP24-CFRP24 (b). É também ilustrada a

rotura no interior do GFRP para a JSS PE-GFRP, sendo visível o arrancamento de fibras (Figura 12.14 c). Importa realçar que o adesivo utilizado apresentou uma boa aderência aos substratos de PE e PP e estes foram submetidos apenas a uma limpeza com isopropanol, momentos antes da realização da colagem [183].

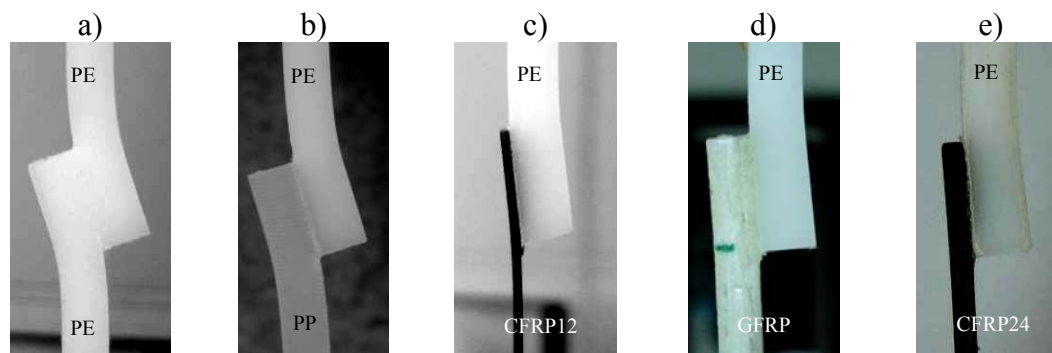


Figura 12.13 – Configuração deformada das JSS's de PE-PE (a), PE-PP (b), PE-CFRP12 (c), PE-GFRP (d) e PE-CFRP24 (e) instantes antes da rotura.



Figura 12.14 – Exemplos de roturas coesivas para as JSS's de PE-PP (a) e CFRP24-CFRP24 (b) e rotura no GFRP para a JSS de PE-GFRP (c).

De seguida apresenta-se, como exemplo, uma comparação entre as curvas P - δ experimentais e numéricas para as JSS's de PE-GFRP (Figura 12.15) e CFRP24-CFRP24 (Figura 12.16). Estas figuras evidenciam de uma forma geral uma correspondência aceitável entre os testes realizados e as previsões numéricas. Para além deste facto, estas figuras mostram que para as juntas com aderentes mais flexíveis obteve-se uma diminuição gradual da rigidez da junta até à rotura, enquanto que para os aderentes mais rígidos obteve-se uma curva P - δ próxima da lei coesiva do adesivo em modo puro II. Este facto pode ser observado na Figura 12.11 (JSS de PE-CFRP12, considerada flexível), na Figura 12.15 (JSS de PE-GFRP, ligeiramente mais rígida do que a anterior mas também flexível) e na Figura 12.16 (JSS de CFRP24-CFRP24, considerada rígida). Esta diferença é justificada pela quase ausência dos efeitos de deformação diferencial dos aderentes para as JSS's com aderentes mais rígidos (JSS de CFRP24-CFRP24), devido à sua elevada rigidez em comparação com a camada de adesivo. Este facto, além de diminuir a magnitude relativa das tensões de arrancamento (Figura 8.57, página 130), levando a uma solicitação maioritariamente ao corte da camada de adesivo, conduz a uma magnitude praticamente igual das tensões de corte na camada de adesivo ao longo do comprimento sobreposição (Figura 8.58, página 130) [28, 132, 133]. Por

consequente, e dado que nestes casos a tensão de corte predomina na camada de adesivo, as curvas de P - δ reflectem a forma da lei coesiva do adesivo em modo puro II. Assim, torna-se mais evidente que a forma trapezoidal simples utilizada para a modelação da camada do adesivo 3M[®] DP-8005, embora aceitável, não permite simular a plasticidade com tensão crescente que se observa experimentalmente (Figura 10.43, página 181). Num trabalho futuro poder-se-á introduzir uma modificação da lei coesiva para ter em conta este efeito.

Para as JSS's de PE-GFRP e GFRP-GFRP rotura ocorreu no interior, mas muito próxima da superfície, dos aderentes de GFRP, mostrando ter propriedades inferiores às propriedades das interfaces GFRP/adesivo e da camada de adesivo. A Figura 12.14 c) exemplifica este comportamento para a JSS de PE-GFRP. Como tal, os valores de força máxima nestas JSS's foram inferiores aos numéricos, uma vez que numericamente considera-se a existência de roturas coesivas. Esta diferença pode ser observada na Figura 12.15 para a JSS de PE-GFRP.

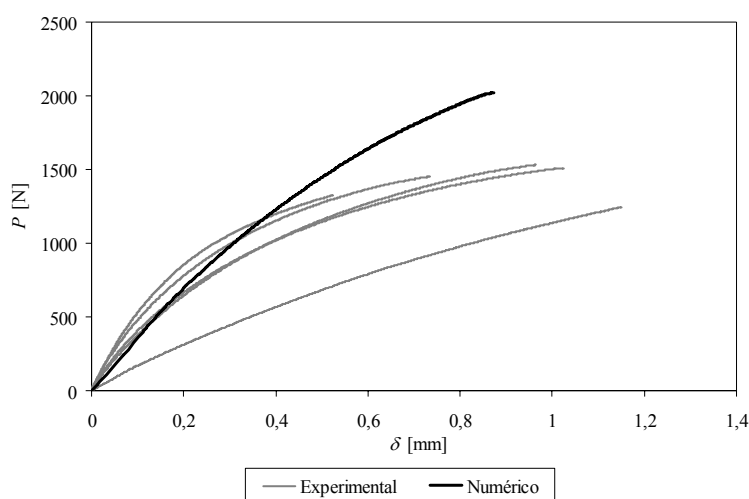


Figura 12.15 – Comparação entre as curvas P - δ experimentais e numéricas para a JSS de PE-GFRP.

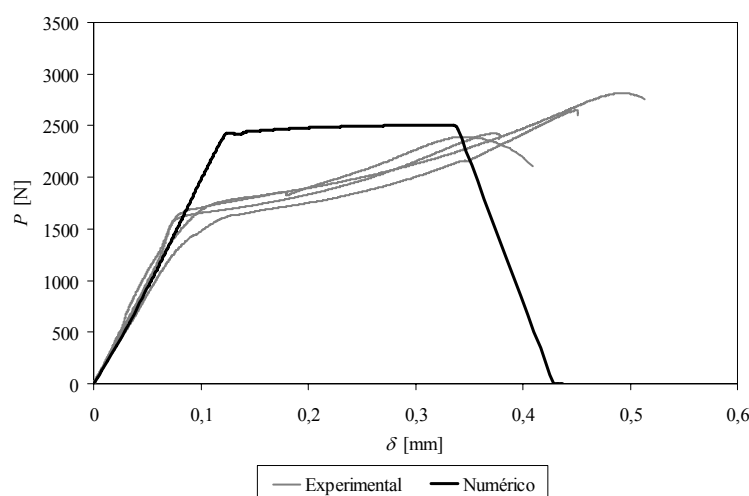


Figura 12.16 – Comparação entre as curvas P - δ experimentais e numéricas para a JSS de CFRP24-CFRP24.

Como referido, as roturas no interior dos aderentes de GFRP ocorreram junto à sua superfície, porque a resistência e propriedades de fractura desta zona do aderente de GFRP são inferiores às propriedades coesivas da camada de adesivo.

Embora esta rotura no interior dos aderentes de GFRP não tenha sido abordada numericamente, realizou-se uma análise de tensões para as JSS's de PE-GFRP e GFRP-GFRP para esclarecer esta questão. Importa realçar que as tensões de arrancamento e de corte foram avaliadas em três planos distintos (Figura 12.17):

- plano P1: no interior do aderente inferior a uma distância de 0,3 mm da interface aderente/adeseivo;
- plano P2: na camada de adesivo;
- plano P3: no interior do aderente superior a uma distância de 0,3 mm da interface adesivo/aderente.

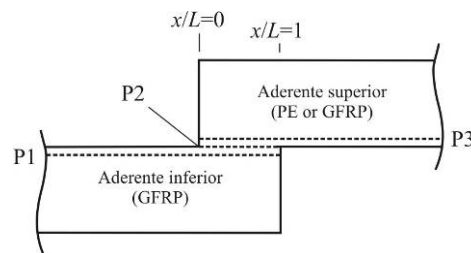


Figura 12.17 – Planos para a avaliação das distribuições de tensões para as JSS's de PE-GFRP e GFRP-GFRP.

As localizações dos planos P1 e P3 consideradas foram baseadas numa observação visual dos provetes após ensaio. A Figura 12.18 mostra as distribuições de tensões de arrancamento (a) e de corte (b) para a JSS de PE-GFRP, enquanto que a Figura 12.19 diz respeito à JSS de GFRP-GFRP. Nestas figuras, as distribuições de tensões de arrancamento e de corte encontram-se normalizadas por $\tau_{méd}$, que neste caso particular representa a tensão de corte média no plano P2 ao longo do comprimento de sobreposição para a JSS respectiva. Assim, é possível efectuar uma comparação directa entre as magnitudes destas tensões entre os três planos considerados.

Os resultados apresentados provam que os picos destas tensões são sempre mais elevados no plano P2, demonstrando que as roturas no GFRP próximo da interface aderente/adeseivo são causadas por uma resistência inferior à da camada de adesivo.

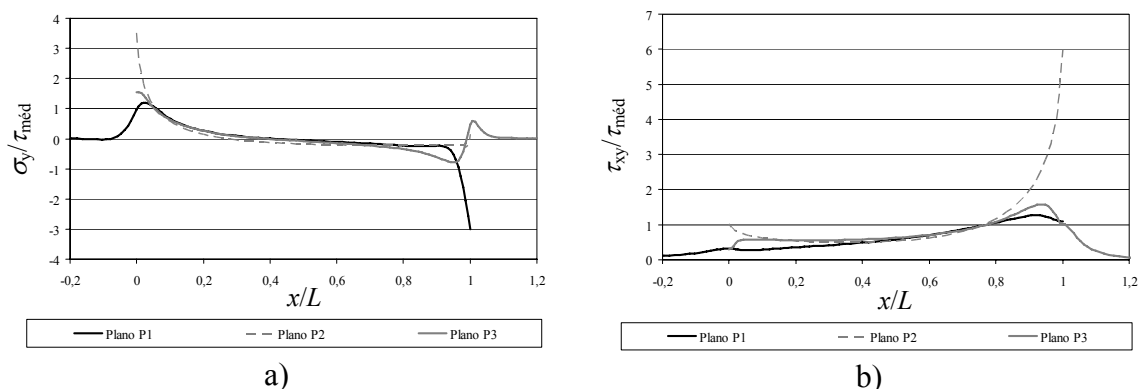


Figura 12.18 – Distribuições de tensões de arrancamento (a) e de corte (b) em três planos distintos para a JSS de PE-GFRP.

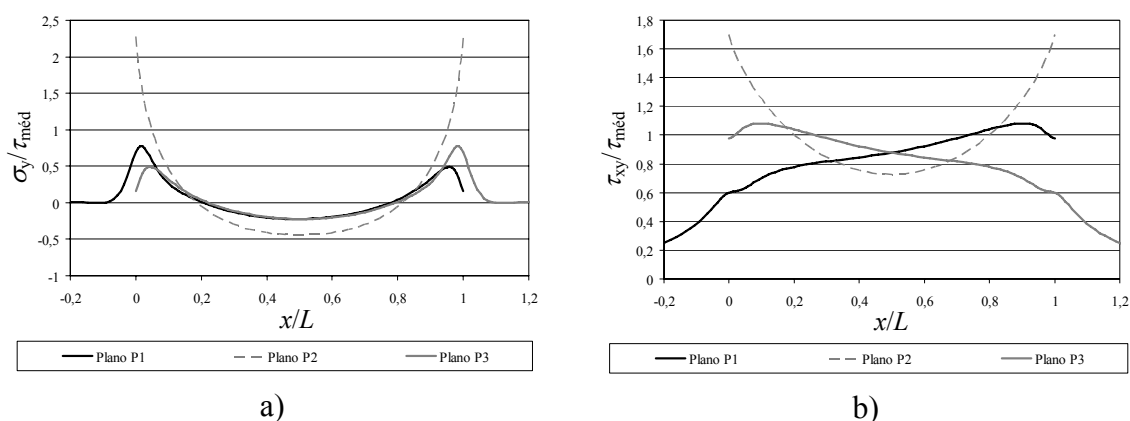


Figura 12.19 – Distribuições de tensões de arrancamento (a) e de corte (b) em três planos distintos para a JSS de GFRP-GFRP.

A Figura 12.20 compara os valores experimentais e numéricos de τ_m para as JSS's de PE com outros materiais, enquanto que a Figura 12.21 apresenta o mesmo tipo de valores mas para os resultados relativos às JSS's com aderentes de materiais idênticos.

Como já foi demonstrado a partir da análise de alguns exemplos de curvas $P-\delta$, a metodologia numérica proposta permite a obtenção de resultados minimamente aceitáveis, embora, como já foi mencionado, a forma da lei coesiva utilizada não seja totalmente adequada ao comportamento do adesivo utilizado. As maiores diferenças entre os valores numéricos e os experimentais foram obtidas para as JSS's que incluíram aderentes de GFRP. Neste caso as previsões numéricas sobreavaliaram as resistências experimentais das juntas. A causa desta discrepância já foi discutida e constatou-se que foi provocada pela ocorrência de um modo de rotura experimental diferente ao idealizado numericamente. De facto, experimentalmente observou-se rotura nos aderentes de GFRP, enquanto que numericamente considerou-se apenas a rotura coesiva da camada de adesivo.

As tendências crescentes de τ_m observadas em ambas as figuras da esquerda para a direita são explicadas por uma correspondente diminuição da flexão das JSS's num dos aderentes (Figura 12.20) ou em ambos os aderentes (Figura 12.21), devido ao respectivo aumento de rigidez destes. Isto leva a uma correspondente redução dos picos de tensões de arrancamento e de corte nas regiões de iniciação do dano (extremidades do comprimento de sobreposição), bem como a uma uniformização destas tensões, mais favorável à resistência das juntas. Estes aspectos também podem ser compreendidos pela observação da Figura 8.57 e a Figura 8.58 (JSS's com aderentes idênticos) e da Figura 8.59 e Figura 8.60 (JSS's de PE com outros materiais).

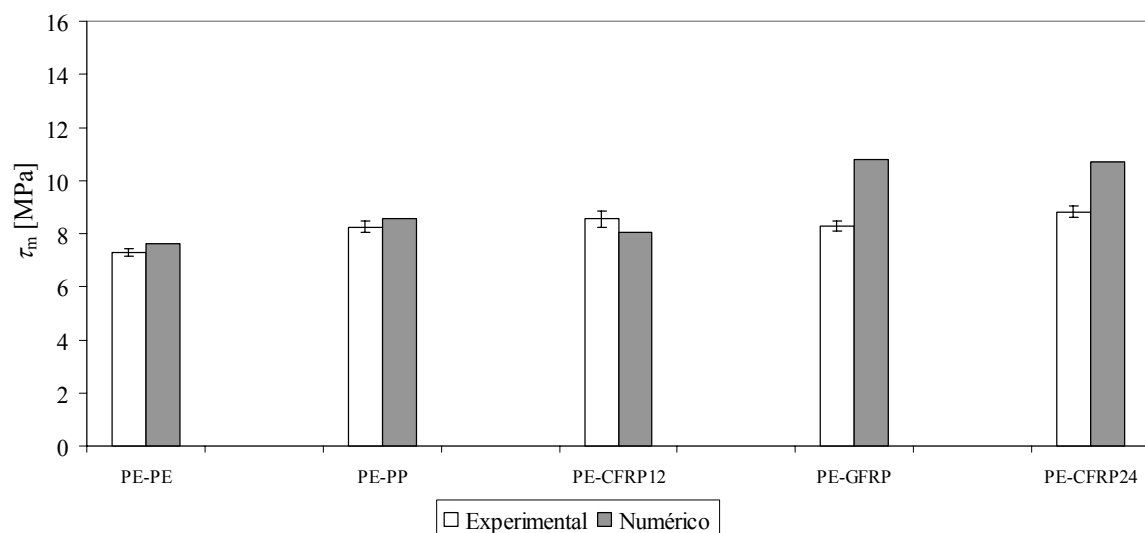


Figura 12.20 – Sumário dos valores de τ_m experimentais e numéricos para as JSS's de PE com outros materiais.

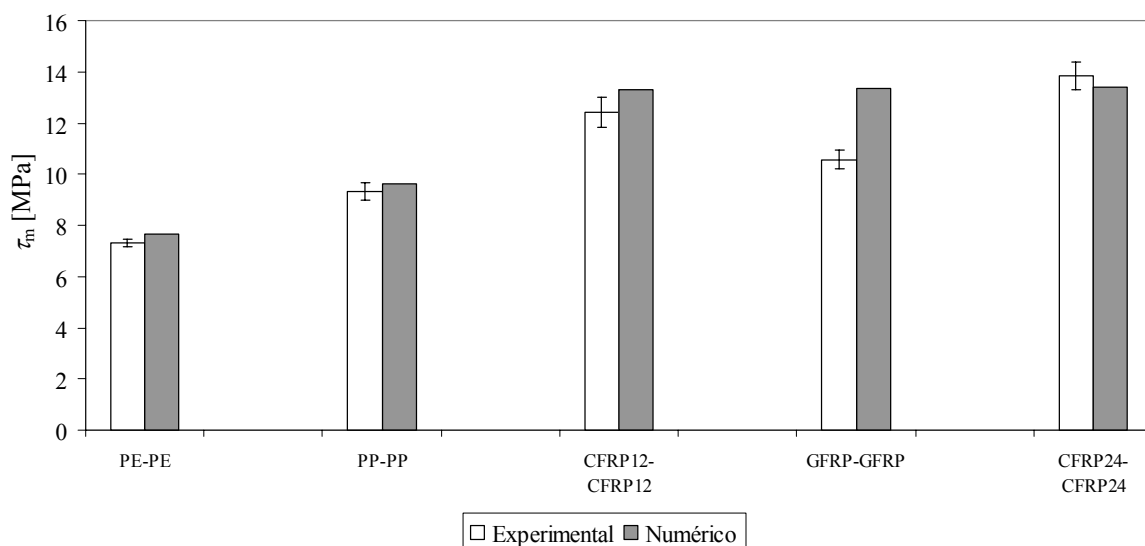


Figura 12.21 – Sumário dos valores de τ_m experimentais e numéricos para as JSS's com aderentes de materiais idênticos.

12.4.2 Conclusões

Neste estudo avaliou-se experimental e numericamente a resistência ao corte de JSS's com aderentes idênticos e diferentes ligadas com o adesivo acrílico (3M[®] DP-8005). Os materiais dos aderentes incluem o PE, PP, CFRP e GFRP. Foram testadas as seguintes combinações de aderentes: PE-PE, PE-PP, PE-CFRP, PE-GFRP, PP-PP, CFRP-CFRP e GFRP-GFRP. Para o CFRP foram considerados aderentes com uma espessura de 1,2 mm (CFRP12) e com uma espessura de 2,4 mm (CFRP24). Também neste estudo os testes experimentais foram usados

para validar o modelo de dano coesivo trapezoidal em modo Misto (I+II) desenvolvido para simular uma camada fina do adesivo 3M[®] DP-8005. Foi realizada previamente, no capítulo 8, uma análise de tensões de arrancamento e de corte no adesivo em domínio elástico, ao longo do comprimento de sobreposição dos dois aderentes.

Este estudo teve como objectivo avaliar a influência da rigidez dos aderentes na resistência ao corte das JSS's e comparar os resultados experimentais com os numéricos. Verificou-se que o aumento da rigidez dos aderentes conduziu a uma redução da flexão da junta, o que diminui a magnitude das tensões de arrancamento nas extremidades do comprimento de sobreposição e, consequentemente, aumentou a resistência da junta. As simulações numéricas capturaram de forma aceitável o comportamento experimental das diferentes combinações de juntas testadas, em termos de rigidez elástica e carga máxima. Pelos motivos já apresentados, as maiores diferenças entre os resultados numéricos e os obtidos experimentalmente foram observadas para os casos em que a rotura não foi coesiva, através da camada do adesivo.

Perante os resultados obtidos, conclui-se que a metodologia numérica proposta para simular o comportamento mecânico de juntas adesivas é aceitável para o adesivo utilizado. No entanto, refira-se que, para este adesivo em particular, a utilização de uma lei coesiva com zona plástica de tensão crescente (patamar do trapézio inclinado) seria benéfica, pois este comportamento foi observado nos ensaios experimentais. Além disso, a diferença entre estas duas formas da lei coesiva deve ser mais marcada para as JSS's com aderentes muito rígidos, como é o caso das JSS's de CFRP24-CFRP24, uma vez que nestes casos, devido à quase eliminação da flexão, as tensões de arrancamento são minimizadas. Para além deste facto, os efeitos de deformação diferencial que se observam normalmente em juntas adesivas são praticamente eliminados. Devido a estes factores, as curvas $P-\delta$ reflectem de forma aproximada a lei coesiva do adesivo em modo puro II. Como o adesivo apresenta um patamar plástico de tensão crescente, as curvas $P-\delta$ experimentais das JSS's mais rígidas também apresentaram este patamar crescente, o que não foi obtido numericamente.

Capítulo 13

CONCLUSÕES GERAIS

A partir do trabalho desenvolvido e apresentado nesta dissertação é possível retirar as conclusões gerais apresentadas nos pontos seguintes.

- 1) Para a ligação adesiva de polietileno e polipropileno com um adesivo epóxico de elevada resistência (Araldite[®] 420 A/B) conclui-se:
 - A ligação adesiva de polietileno e polipropileno com o adesivo de alta resistência (Araldite[®] 420 A/B) sem qualquer preparação superficial dos substratos foi, evidentemente, bastante fraca. A resistência ao corte obtida em juntas de sobreposição simples foi apenas de 0,226 MPa para juntas de polietileno e de 0,256 MPa para juntas de polipropileno. A lixagem das superfícies dos substratos permitiu um ligeiro aumento da resistência das juntas (0,494 MPa para juntas de polietileno e 0,870 MPa para juntas de polipropileno). Nestas condições a rotura ocorreu sempre pela interface adesivo/aderente (rotura adesiva).
 - O revestimento dos substratos de polietileno com um filme de titânio melhorou significativamente a resistência das juntas de sobreposição simples, ligadas com o adesivo epóxico anteriormente referido. Este processo de preparação superficial permitiu passar de uma rotura totalmente adesiva para uma rotura pelo aderente. Para os substratos de polipropileno o revestimento prévio dos substratos não melhorou a resistência da ligação. Neste caso não se conseguiu uma boa adesão entre o revestimento e a superfície do substrato.
- 2) Ligação adesiva de polietileno e polipropileno sem preparação especial das superfícies dos substratos. Os adesivos seleccionados e submetidos a diversos ensaios foram os adesivos acrílicos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030. As conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais são apresentadas de seguida em função do tipo de ensaio e do adesivo.
 - Ensaio de tracção.
 - Adesivo 3M[®] DP-8005: o módulo de Young obtido experimentalmente foi próximo do valor indicado na ficha técnica (554,4 e 590 MPa, respectivamente) e a resistência à tracção (8,60 MPa) foi inferior à indicada pelo fabricante (13 MPa). Apresentou um comportamento dúctil.
 - Adesivo Loctite[®] 3030: o módulo de Young obtido experimentalmente foi bastante diferente do valor indicado na ficha técnica (43,4 MPa) e a resistência à tracção (4 a 5 MPa) foi inferior à indicada na ficha técnica (6,3 MPa). Os provetes de adesivo

maciço sofreram rotura frágil. As propriedades deste adesivo mostraram-se bastante sensíveis às condições de armazenamento dos provetes. Com este adesivo o fabrico de provetes maciços isentos de defeitos foi uma tarefa bastante difícil.

- Ensaio Arcan.
 - Adesivo 3M[®] DP-8005: observou-se uma razoável repetibilidade dos resultados obtidos, em termos de curvas tensão de corte vs deformação de corte e valores de módulo e tensão de corte máxima. Apresentou um comportamento plástico muito acentuado, após uma região predominantemente elástica.
 - Adesivo Loctite[®] 3030: evidenciou um comportamento frágil, com uma dispersão considerável dos valores determinados. Apresentou um comportamento bastante frágil.
- Ensaio TAST (*Thick Adherend Shear Test*).
 - Adesivo 3M[®] DP-8005: a medição dos deslocamentos da camada de adesivo foi realizada por um extensómetro resistivo e através de um sistema óptico de medição de deslocamentos na camada de adesivo. O primeiro método, mais simples e disponível, tem uma limitação derivada da medição do deslocamento longitudinal que é realizada ao longo de um comprimento superior ao comprimento da camada de adesivo. Ou seja, este deslocamento inclui uma componente de deformação do adesivo e outra dos substratos. Para obter a componente de deformação do adesivo, é usual aplicar-se uma correcção aos valores obtidos. Neste caso, mesmo não realizando a referida correcção, verificou-se que as curvas tensão de corte vs deformação de corte, obtidas com os dois métodos, foram praticamente coincidentes. Assim, conclui-se que para este tipo de adesivos a medição da deformação num ensaio TAST pode ser realizada com extensómetros simples geralmente existentes em qualquer laboratório de ensaios mecânicos. Os valores da tensão de corte máxima obtida pelos ensaios TAST (média de 8,06 MPa) foram ligeiramente inferiores aos obtidos pelos ensaios Arcan (média de 8,62 MPa). Os valores do módulo de corte obtidos pelos ensaios TAST apresentaram valores médios de 194,94 (medição da deformação com o extensómetro) e 189,0 MPa (medição da deformação com o sistema óptico), sendo ligeiramente superiores ao valor médio de 171,37 MPa, obtido pelo método de ensaio Arcan.
 - Adesivo Loctite[®] 3030: ocorreu rotura coesiva pelo adesivo durante o processo de preparação dos provetes. Por este motivo não foi possível submeter este adesivo a este tipo de ensaio. Estas roturas ocorreram devido à grande fragilidade e baixa resistência do adesivo.
- Ensaio DCB (*Double Cantilever Beam*).
 - Adesivo 3M[®] DP-8005: o procedimento de aplicação do adesivo e a sua temperatura de cura afectaram os resultados dos ensaios. A aplicação de adesivo apenas num dos substratos, seguida de colocação do outro substrato, e cura a 70°C não é adequada para determinar a taxa crítica de libertação de energia do adesivo, uma vez que nestas

- condições as roturas foram essencialmente adesivas. A aplicação de adesivo simultaneamente nos dois substratos, seguida de montagem do provete e cura a 70°C ou à temperatura ambiente, produziu roturas coesivas permitindo determinar a taxa crítica de libertação de energia do adesivo. Os resultados obtidos para a cura do adesivo à temperatura ambiente foram ligeiramente superiores (1,36 J/mm²) aos obtidos com a cura realizada a 70°C (1,12 J/mm²).
- Adesivo Loctite[®] 3030: a rotura dos provetes DCB ocorreu sempre pelo interior do adesivo (rotura coesiva), revelando uma boa adesão às superfícies de aço dos substratos. Contudo, a determinação da taxa crítica de libertação de energia em modo puro I deste adesivo não foi possível, porque a propagação da fenda foi praticamente instantânea. Concluindo-se que este adesivo apresenta uma fraca resistência à propagação de uma fenda em modo I.
 - Determinação da T_g (temperatura de transição vítrea) por DMTA e DSC.
 - Não foi possível encontrar uma relação entre o valor da temperatura de transição vítrea e a temperatura de cura do adesivo.
 - Os valores da T_g foram afectados pelas condições de acondicionamento dos provetes. Um maior teor de humidade no adesivo provocou uma menor T_g .
 - A T_g do adesivo 3M[®] DP-8005 é superior à do adesivo Loctite[®] 3030 (ver Tabela 10.13, página 218).
 - As T_g 's determinadas por DMTA e DSC não coincidem.
 - As T_g 's do adesivo da 3M[®] determinadas por DMTA (56,60°C) ou por DSC (46,69°C) diferem da T_g indicada pelo fabricante (33°C), a qual foi determinada por TMA.
 - Juntas de polietileno e polipropileno. Efeito da rugosidade, das condições de temperatura e humidade e do método de ensaio na resistência ao corte das juntas.
 - Com os adesivos 3M[®] DP-8005 e Loctite[®] 3030 uma simples limpeza com isopropanol das superfícies a colar foi suficiente para a obtenção de roturas coesivas pelo adesivo.
 - A preparação das superfícies por lixagem causou, para os dois adesivos, uma grande diminuição dos valores da tensão de corte média. As roturas ocorreram pela interface adesivo/aderente.
 - Os valores da tensão de corte média obtidos segundo o método de ensaio *block shear*, (ASTM D4501) são superiores aos obtidos com o método de ensaio *lap shear* (ASTM D3163 ou ASTM D1002). O primeiro método é mais adequado para determinar a resistência ao corte de juntas fabricadas com aderentes flexíveis e de resistência mecânica reduzida porque minimiza a flexão dos aderente o nível das tensões de arrancamento no adesivo.
 - Segundo o método *block shear* o adesivo Loctite[®] 3030 apresentou valores de tensão de corte mais elevados que os obtidos com o adesivo 3M[®] DP-8005. Segundo o método *lap shear* as juntas ligadas com o adesivo da 3M[®] apresentaram maior

- resistência mecânica. Conclui-se que o adesivo da Loctite® quando sujeito a esforços de arrancamento apresenta um pior comportamento que o evidenciado pelo adesivo da 3M®.
- Quanto ao comportamento das juntas sujeitas a condições de temperatura (50°C) e humidade relativa (80%), observou-se que os valores da tensão de corte média para as juntas ligadas com o adesivo 3M® DP-8005 praticamente não sofreram qualquer degradação (com a exposição a estas condições até 1000 horas). Para o adesivo Loctite® 3030, as juntas de sobreposição simples exibiram um comportamento semelhante, enquanto que as juntas *block shear*, para as condições referidas, exibiram uma diminuição acentuada dos valores da tensão de corte.
 - Comportamento do adesivo acrílico 3M® DP-8005 na colagem de diversos substratos: polietileno (PE), polipropileno (PP), epóxico reforçado com fibras de carbono (CFRP), poliéster reforçado com fibras de vidro (GFRP) e uma liga de alumínio (AL).
 - A preparação das superfícies dos compósitos por lixagem garantiu a ocorrência de roturas coesivas pelo adesivo. Para o compósito carbono/epóxico a preparação superficial por *peel-ply* também foi experimentada. Este tipo de preparação proporcionou uma boa adesão entre o substrato e o adesivo mas os valores da tensão de corte foram ligeiramente inferiores aos obtidos com substratos submetidos a lixagem.
 - Para o compósito vidro/poliéster a rotura correu pela camada superficial do compósito, observando-se o arrancamento de fibras. Estes substratos foram preparados por lixagem manual.
 - Para a liga de alumínio experimentaram-se diversos tipos de preparação superficial: limpeza com acetona, abrasão manual com lixas de diferentes granulometrias, granalhagem e ataque químico com ácido crómico. Realizaram-se ainda preparações superficiais submetendo os substratos aos processos de lixagem ou de granalhagem e de seguida ao ataque por ácido crómico. A preparação que proporcionou uma maior resistência da junta PE/AL foi a granalhagem (6,07 MPa). Contudo, mesmo neste caso a rotura não foi totalmente coesiva. Para as juntas PE/AL com os substratos de alumínio sujeitos apenas a limpeza com acetona o valor médio da tensão de corte foi de 3,33 MPa. A preparação por ataque com ácido crómico prejudicou a ligação adesiva. Neste caso o valor médio da tensão de corte foi de 3,10 MPa. Com a lixagem das superfícies dos substratos de alumínio (lixa de granulometria 180) o valor médio da tensão de corte foi de 5,08 MPa. A partir destes resultados conclui-se que as técnicas utilizadas na preparação das superfícies de alumínio são insuficientes para garantir uma boa aderência entre o adesivo e a liga de alumínio utilizada.
 - O aumento da rigidez dos aderentes conduziu a uma redução da flexão da junta provocando uma diminuição da magnitude das tensões de arrancamento nas extremidades do comprimento de sobreposição e um consequente aumento da resistência da junta.

3) Simulação numérica.

- A simulação numérica foi realizada apenas para o adesivo da 3M[®] DP-8005 porque com o adesivo da Loctite não foi possível determinar algumas propriedades necessárias para a simulação como, por exemplo, a taxa crítica de libertação de energia em modo puro I.
- Os dois modelos de dano apresentados no capítulo 8 apresentam resultados idênticos em termos de distribuição de tensões nas juntas. O modelo triangular permite analisar os gradientes de tensões ao longo da espessura do adesivo. Com o modelo trapezoidal, a camada de adesivo é modelada exclusivamente com os elementos finitos de interface, uma vez que estas leis simulam tanto o comportamento elástico do adesivo como a sua plasticidade até à rotura. Este modelo mostrou-se mais adequado ao adesivo dúctil utilizado e apresenta características mais favoráveis em termos de esforço computacional.
- O comportamento das diferentes juntas de sobreposição simples foi simulado numericamente usando o modelo de dano coesivo trapezoidal em modo misto apresentado no capítulo 8. A partir dos resultados obtidos conclui-se:
 - Desprezando os casos em que experimentalmente a rotura ocorreu na interface adesivo/aderente, as simulações numéricas capturaram de forma aceitável o comportamento experimental das diferentes combinações de juntas testadas, em termos de rigidez elástica e carga máxima. Em geral, conclui-se que o modelo numérico é adequado para simular o comportamento das juntas utilizadas neste trabalho. O modelo captou correctamente o efeito das singularidades de tensão na interface entre o adesivo e o aderente e o efeito da rigidez da junta.
 - Perante os resultados obtidos, conclui-se que a metodologia numérica proposta para simular o comportamento mecânico de juntas adesivas é aceitável para o adesivo utilizado. Contudo, para este adesivo em particular, a utilização de uma lei coesiva com zona plástica de tensão crescente (patamar do trapézio inclinado) seria benéfica, pois este comportamento foi observado nos ensaios experimentais.

Capítulo 14

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização do trabalho apresentado ficamos conscientes de que muito poderá ser feito em actividades futuras, quer no estudo do melhoramento de uma ligação adesiva através do revestimento prévio dos substratos, quer na ligação de materiais de baixa energia de superfície com adesivos acrílicos, que não exigem preparação especial das superfícies.

Para dar continuidade ao estudo sobre a utilização de um revestimento como pré-tratamento das superfícies a colar, seria importante desenvolver as seguintes tarefas:

- i) melhorar os parâmetros de deposição, principalmente para substratos de polipropileno;
- ii) realizar revestimentos com diferentes materiais de deposição e sobre diferentes substratos;
- iii) estudar o comportamento a longo prazo, nomeadamente em condições de fluência e sob acção de agentes ambientais como a temperatura e a humidade;
- iv) fazer a caracterização em condições cíclicas;
- v) realizar ensaios de durabilidade;
- vi) simulação numérica deste tipo de juntas, ou seja, com substratos poliméricos revestidos com um filme de titânio ou de outro material;
- vii) realizar uma análise do custo associado ao revestimento e comparar com a utilização de adesivos acrílicos estruturais.
- viii) comparar em termos de rácio custo/benefício a obtenção de ligações adesivas nas seguintes condições:
 - substratos revestidos;
 - substratos submetidos a diferentes preparações como, por exemplo, descarga de Corona, por chama, por plasma, etc.;
 - substratos não sujeitos a qualquer preparação especial.

No seguimento do trabalho desenvolvido com os adesivos acrílicos seria importante desenvolver algumas actividades futuras de carácter experimental como, por exemplo:

- i) avaliar a energia de superfície dos adesivos;
- ii) realizar ensaios de durabilidade;
- iii) determinar as propriedades à compressão;
- iv) estender a aplicação de adesivos acrílicos a outros materiais poliméricos não incluídos no grupo das poliolefinas;
- v) estudar a sua utilização em ligações metal-polímero;
- vi) fazer a caracterização em condições cíclicas;

- vii) desenvolver estudos de comportamento a longo prazo, nomeadamente em condições de fluência e sob acção de diferentes condições de temperatura e humidade;
- viii) aplicar este tipo de adesivos em materiais fotoelásticos com o objectivo de permitir obter, por fotoelasticidade, espectros de distribuição de carregamento;
- ix) estudar a geometria da ligação de forma a permitir aumentar a resistência mecânica da ligação;
- x) aprofundar o conhecimento da natureza da ligação;
- xi) desenvolver métodos de observação microscópica que permitam caracterizar a ligação adesiva;
- xii) estabelecer relações entre os diferentes parâmetros, recorrendo a metodologias Taguchi, que possam permitir o desenvolvimento de extrapolações com vista ao melhor dimensionamento com adesivos acrílicos.

Ao nível da simulação numérica propõe-se as seguintes actividades:

- i) optimização de malhas no sentido de diminuir o tempo da simulação numérica;
- ii) incorporação de modelos de dano progressivo que possam contabilizar de forma mais fiel o efeito da degradação do adesivo durante a solicitação, em termos de comportamento plástico.
- iii) caracterização dos adesivos estudados como camada fina por métodos inversos de ajuste de parâmetros, através da utilização de ensaios de caracterização à fractura e respectiva validação com ensaios. Comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Sharpe, L.H., *Some fundamental issues in adhesion: A conceptual view*. Journal of Adhesion, 1998. 67(1-4): p. 277-289.
- [2] Pizzi, A. and Mittal, K.L., *Handbook of adhesive technology*. 1994: M. Dekker, New York.
- [3] da Silva, L.F.M., de Magalhães, A.G., and de Moura, M.F.S.F., *Juntas Adesivas Estruturais*. 2007: Publindústria. 358.
- [4] Smith, W.F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. Terceira edição. 1998: McGraw-Hill. 892.
- [5] Kinloch, A.J., *Adhesion and Adhesives*. 1987: Chapman & Hall. 441.
- [6] Callister, W.D.J., *Materials Science and Engineering: An Introduction, 6th Edition*. 2003: John Wiley & Sons, Inc. 848.
- [7] Mittal, K.L. and Anderson Jr., H.R., *Acide-base interactions: Relevance to adhesion science and technology*. 1991. VSP, Utrecht.
- [8] Pocius, A.V., *Adhesion and Adhesives Technology, An Introduction, 2nd Edition*. 2002: Hanser. 319.
- [9] Lee, L.-H., *Fundamentals of adhesion*. 1991: Plenum Press, New York.
- [10] Van Oss, C.J., *Experimental measurement methods*. In: Interfacial forces in aqueous media. Marcel Dekker, Inc, 1994: p. 89-161.
- [11] Dupré, A., *Théorie mécanique de la chaleur*. 1869: Gauthier-Villars, Paris.
- [12] Sell, P.J. and Neumann, A.W., *The Surface Tension of Solids*. Angew. Chem. International Edition 5, 1965: p. 299-307.
- [13] Sell, P.J. and Neumann, A.W., *The Surface Tension of Solids*. Angew. Chem., 1966. 78: p. 321-331.
- [14] Sell, P.J. and Neumann, A.W., *Determination of Solid Surface Tensions from Contact Angles*. Z. physik. Chem. Neue Folge, 1965. 47: p. 20-23.
- [15] Fowkes, F.M., *Attractive forces at interfaces*. Ind. Eng. Chem., 1964. 56(12): p. 40-52.
- [16] Owens, D.K. and Wendt, R.C., *Estimation of the Surface Free Energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. 13: p. 1741-1747.

- [17] Kaelble, D.H., *Dispersion-polar surface tension properties of organic solids*. Journal of Adhesion, 1970. 2: p. 66-81.
- [18] Deryaguin, B.V., *Research*, 1955. 8: p. 70.
- [19] Deryaguin, B.V., Krotova, N.A., Karassev, V.V., Kirillova, Y.M. and Aleinikova, I.N. in *Proceedings of the 2nd International Congress on Surface Activity-III*. 1957. London.
- [20] Chaves, F.J.P., *Application of Adhesive Bonding in PVC Window*. 2005, FEUP: Porto. p. 199.
- [21] Lin, C.B., Lee, S., and Liu, K.S., *Microstructure of Solvent-Welding in PMMA*. Journal of Adhesion, 1991. 34: p. 221-240.
- [22] Arrowsmith, D., *Adhesion of electroformed copper and nickel to plastic laminates*. Trans.Inst. Metal Finish, 1970. 48: p. 88-92.
- [23] Packam, D.E., *Developments in Adhesives. Second edition*. 1981, London: Applied Science. 315.
- [24] Packam, D.E., *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. 1983, New York: (K.L.Mittal) Plenum. 19.
- [25] Tabor, D., Winterton, R.H.S., *The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces*. Proc. Roy. Soc., 1969. A312: p. 435-450.
- [26] Johnson, K., Kendall, K., and Roberts, *Surface energy and the contact of elastic solids*. Proc. Roy Soc., 1971. A324: p. 301-320.
- [27] Israelachvili, J.N. and Tabor, D., *The measurement of Van Der. Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm*. Proc R Soc., 1972. A331: p. 19-38.
- [28] Adams, R.D., Comyn, J., and Wake, W.C., *Structural Adhesive Joints in Engineering, Second Edition*. 1997: Chapman & Hall.
- [29] Strobel, M., et al., *A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films*. Plasmas and Polymers, 2003. 8 (1): p. 61-95.
- [30] Strobel, M. and Christopher, S.L., *The role of low-molecular-weight oxidized materials in the adhesion properties of corona-treated polypropylene film*. Journal of Adhesion Science & Technology, 2003. 17(1): p. 15-23.
- [31] Comyn, J., Mascia, L., Xiao, G., and Parker, B.M., *Corona-discharge treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996. 16(4): p. 301-304.
- [32] Strobel, M., et al., *Surface modification of polypropylene film using N₂O-containing flames*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2000. 14: p. 1243-1264.

- [33] Strobel, M., et al., *Gas-phase modeling of impinging flames used for the flame surface modification of polypropylene film*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001. 15: p. 1-21.
- [34] Pijpers, A.P. and Meier, R.J., *Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. 121(1-3): p. 299-313.
- [35] Park, J., et al., *Characterization of non-uniform wettability on flame-treated polypropylene-film surfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2003. 17: p. 643-653.
- [36] De Iorio, I., Leone, C., Nele, L., and Tagliaferri, V., *Plasma treatments of polymeric materials and Al alloy for adhesive bonding*. Journal of Materials Processing Technology, 1997. 68(2): p. 179-183.
- [37] Medard, N., Soutif, J.C., and Poncin-Epaillard, F., *Characterization of CO₂ plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups*. Surface and Coatings Technology, 2002. 160(2-3): p. 197-205.
- [38] Truica-Marasescu, F., Guimond, S., and Wertheimer, M.R., *VUV-induced nitriding of polymer surfaces: Comparison with plasma treatments in nitrogen*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. 208: p. 294-299.
- [39] Guruvenket, S., Rao, G.M., Komath, M., and Raichur, A.M., *Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene*. Applied Surface Science, 2004. 236(1-4): p. 278-284.
- [40] Chan, C.M., Ko, T.M., and Hiraoka, H., *Polymer surface modification by plasmas and photons*. Surface Science Reports, 1996. 24(1-2): p. 1-54.
- [41] Cho, D.L., Shin, K.H., Lee, W.J., and Kim, D.H., *Improvement of paint adhesion to a polypropylene bumper by plasma treatment*. Journal of Adhesion Science & Technology, 2001. 15(6): p. 653-664.
- [42] Yao, Y., Liu, X., and Zhu, Y., *Surface modification of high-density polyethylene by plasma treatment*. Journal of Adhesion Science & Technology, 1993. 7(1): p. 63-75.
- [43] Schutze, A., et al., *The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1998. 26(6): p. 1685-1694.
- [44] *Informações básicas sobre Tratamento Corona*. BRASKEM, Boletim Técnico nº 16 Revisão 3, mai/02 1/10.
- [45] Bhowmik, S., Chaki, T.K., Ray, S., Hoffman, F., and Dorn, L., *Experimental investigation into the effect of DC glow discharge pretreatment of HDPE on tensile lap shear strength*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004. 24(6): p. 461-470.

- [46] Baumgartner, K.M., Schneider, J., Schulz, A., Feichtinger, J., and Walker, M., *Short-time plasma pre-treatment of polytetrafluoroethylene for improved adhesion*. Surface and Coatings Technology, 2001. 142-144: p. 501-506.
- [47] Nowack, H. and Mühlhan, C., *Plasma pretreatment of polypropylene for improved adhesive bonding*. Surface and Coatings Technology, 1998. 98(1-3): p. 1107-1111.
- [48] Kühn, G., Weidner, S., Decker, R., Ghode, A., and Friedrich, J., *Selective surface functionalization of polyolefins by plasma treatment followed by chemical reduction*. Surface and Coatings Technology, 1999. 116-119: p. 796-801.
- [49] Jama, C., et al., *Surface modifications of polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate (PET) by cold remote nitrogen plasma (CRNP)*. Surface Science, 1996. 352-354: p. 490-494.
- [50] Carrino, L., Polini, W., and Sorrentino, L., *Ageing time of wettability on polypropylene surfaces processed by cold plasma*. Journal of Materials Processing Technology, 2004. 153-154: p. 519-525.
- [51] Kropke, S., Akishev, Y.S., and Hollander, A., *Atmospheric pressure DC glow discharge for polymer surface treatment*. Surface and Coatings Technology, 2001. 142-144: p. 512-516.
- [52] Kim, J.-S., Kim, Y.-K., and Lee, K.-H., *Effects of atmospheric plasma treatment on the interfacial characteristics of ethylene-vinyl acetate/polyurethane composites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. 271(1): p. 187-191.
- [53] Kim, Y.-H., et al., *Characterisations of atmospheric pressure ejected plasma sources*. Surface and Coatings Technology, 2003. 174-175: p. 535-540.
- [54] Noeske, M., Degenhardt, J., Strudthoff, S., and Lommatzsch, U., *Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004. 24(2): p. 171-177.
- [55] Tanaka, K., Inomata, T., and Kogoma, M., *Improvement in adhesive strength of fluorinated polymer films by atmospheric pressure glow plasma*. Thin Solid Films, 2001. 386(2): p. 217-221.
- [56] Tanaka, K. and Kogoma, M., *Investigation of a new reactant for fluorinated polymer surface treatments with atmospheric pressure glow plasma to improve the adhesive strength*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003. 23(6): p. 515-519.
- [57] Yang, S. and Gupta, M.C., *Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric-pressure plasma source*. Surface and Coatings Technology, 2004. 187(2-3): p. 172-176.
- [58] Green, M.D., Guild, F.J., and Adams, R.D., *Characterisation and comparison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135M*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002. 22(1): p. 81-90.
- [59] Gissler, W. and Jehn, H.A., *Advanced Techniques for Surface Engineering*. Mechanical and Materials Science. Vol. 1. 1992: Kluwer Academic Publishers. 402.

- [60] Silva, F.J.G., *Estudo da estrutura e comportamento tribológico de revestimentos duros e ultra-duros executados no vácuo*. 2001, Tese de doutoramento, FEUP: Porto.
- [61] Material Research Corporation, *Sputtering*, 1990.
- [62] Silva, F.J.G., *Revestimentos duros ultra-finos executados por PVD*. 1997, Tese de mestrado, FEUP: Porto.
- [63] Leterrier, Y., *Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers*. Progress in Materials Science, 2003. 48(1): p. 1-55.
- [64] Bhushan, B. and Gupta, B.K., *Handbook of Tribology – Materials, Coatings, and Surface Treatments*. 1997: Krieger, Florida.
- [65] Holmberg, K. and Matthews, A., *Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology Series, 28, ed. D. Dowson*. 1994: Elsevier.
- [66] Bachari, E.M., Ben Amor, S., Baud, G., and Jacquet, M., *Photoprotective zinc oxide coatings on polyethylene terephthalate films*. Materials Science and Engineering B, 2001. 79(2): p. 165-174.
- [67] Zajickova, L., et al., *Plasma modification of polycarbonates*. Surface and Coatings Technology, 2001. 142-144: p. 449-454.
- [68] Rotger, J.C., et al., *Deposition of silicon oxide onto polyethylene and polyethyleneterephthalate: an X ray photoelectron spectroscopy interfacial study*. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1995. 13: p. 260-267.
- [69] Teshima, K., Inoue, Y., Sugimura, H., and Takai, O., *Growth and structure of silica films deposited on a polymeric material by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2002. 420-421: p. 324-329.
- [70] Milde, F., Goedicke, K., and Fahland, M., *Adhesion behavior of PVD coatings on ECR plasma and ion beam treated polymer films*. Thin Solid Films, 1996. 279(1-2): p. 169-173.
- [71] Cuff, R., et al., *Alumina coatings on polyethylene terephthalate: characterisation and X-ray photoelectron spectroscopy study*. Surface and Coatings Technology, 1996. 80(1-2): p. 96-99.
- [72] Cuff, R., Baud, G., Besse, J.P., and Jacquet, M., *Study of thin alumina coatings sputtered on polyethylene terephthalate films*. Thin Solid Films, 1995. 266(2): p. 198-204.
- [73] Cuff, R., et al., *X-ray photoelectron spectroscopy studies of plasma-modified PET surface and alumina/PET interface*. Applied Surface Science, 1997. 115(3): p. 292-298.
- [74] Cuff, R., et al., *Characterization and adhesion study of thin alumina coatings sputtered on PET*. Thin Solid Films, 1995. 270(1-2): p. 230-236.

- [75] Sandrin, L. and Sacher, E., *X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evaporated aluminum/corona-treated polyethylene terephthalate interface*. Applied Surface Science, 1998. 135(1-4): p. 339-349.
- [76] Tropsha, Y.G. and Harvey, N.G., *Activated rate theory treatment of oxygen and water transport through silicon oxide/poly(ethylene terephthalate) composite barrier structures*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. 101(13): p. 2259-2266.
- [77] Andersons, J., Leterrier, Y., and Fescenko, I., *Analysis of the initial fragmentation stage of oxide coatings on polymer substrates under biaxial tension*. Thin Solid Films, 2003. 434(1-2): p. 203-215.
- [78] Henry, B.M., et al., *A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films*. Thin Solid Films, 1999. 355-356: p. 500-505.
- [79] Barker, C.P., Kochem, K.H., Revell, K.M., Kelly, R.S.A., and Badyal, J.P.S., *Atomic force microscopy and permeability study of stretching-induced gas barrier loss of AlOx layers*. Thin Solid Films, 1995. 259(1): p. 46-52.
- [80] Garcia-Ayuso, G., Vazquez, L., and Martinez-Duart, J.M., *Atomic force microscopy (AFM) morphological surface characterization of transparent gas barrier coatings on plastic films*. Surface and Coatings Technology, 1996. 80(1-2): p. 203-206.
- [81] Garcia-Ayuso, G., Salvarezza, R., Martinez-Duart, J.M., Sanchez, O., and Vazquez, L., *Relationship between the microstructure and the water permeability of transparent gas barrier coatings*. Surface and Coatings Technology, 1998. 100-101: p. 459-462.
- [82] Barker, C.P., Kochem, K.H., Revell, K.M., Kelly, R.S.A., and Badyal, J.P.S., *The interfacial chemistry of metallized, oxide coated, and nanocomposite coated polymer films*. Thin Solid Films, 1995. 257(1): p. 77-82.
- [83] Ben Amor, S., Rogier, B., Baud, G., Jacquet, M., and Nardin, M., *Characterization of zirconia films deposited by r.f. magnetron sputtering*. Materials Science and Engineering B, 1998. 57(1): p. 28-39.
- [84] Clemens, H., Schubert, D.W., Dehm, G., Scheu, C., and Buttstaedt, J.L., *Characterization of biocompatible Ti(CNO) layers on polymeric substrates*. Applied Surface Science, 2003. 219(3-4): p. 329-337.
- [85] Lobstein, N., et al., *Deposition by laser ablation and characterization of titanium dioxide films on polyethylene-terephthalate*. Applied Surface Science, 1995. 89(3): p. 307-321.
- [86] Koski, K., et al., *Characterisation of aluminium oxide thin films deposited on polycarbonate substrates by reactive magnetron sputtering*. Materials Science and Engineering B, 1999. 65(2): p. 94-105.
- [87] Rats, D., Martinu, L., and von Stebut, J., *Mechanical properties of plasma-deposited SiOxNy coatings on polymer substrates using low load carrying capacity techniques*. Surface and Coatings Technology, 2000. 123(1): p. 36-43.

- [88] Frerichs, H., Stricker, J., Wesner, D.A., and Kreutz, E.W., *Laser-induced surface modification and metallization of polymers*. Applied Surface Science, 1995. 86(1-4): p. 405-410.
- [89] Sarto, F., et al., *Adhesion enhancement of optical coatings on plastic substrate via ion treatment*. Thin Solid Films, 1999. 346(1-2): p. 196-201.
- [90] Lasorsa, C., Morando, P.J., and Rodrigo, A., *Effects of the plasma oxygen concentration on the formation of SiO_xCy films by low temperature PECVD*. Surface and Coatings Technology, 2005. 194(1): p. 42-47.
- [91] Rats, D., Hajek, V., and Martinu, L., *Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates*. Thin Solid Films, 1999. 340(1-2): p. 33-39.
- [92] Lugscheider, E., Bobzin, K., Maes, M., and Kramer, A., *On the coating of polymers - basic investigations*. Thin Solid Films, 2004. 459(1-2): p. 313-317.
- [93] Lugscheider, E., Barwulf, S., Riester, M., and Hilgers, H., *Magnetron sputtered titanium nitride thin films on thermoplastic polymers*. Surface and Coatings Technology, 1999. 116-119: p. 1172-1178.
- [94] Lugscheider, E., Barwulf, S., Barimani, C., Riester, M., and Hilgers, H., *Magnetron-sputtered hard material coatings on thermoplastic polymers for clean room applications*. Surface and Coatings Technology, 1998. 108-109(1-3): p. 398-402.
- [95] Moustaghfir, A., et al., *Sputtered zinc oxide coatings: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate*. Surface and Coatings Technology, 2004. 180-181: p. 642-645.
- [96] Ahn, H., Alberts, L., Kim, Y.M., Yu, J., and Rie, K.T., *BCN coatings at low temperature using PACVD: capacitive vs. inductive plasma coupling*. Surface and Coatings Technology, 2003. 169-170: p. 251-253.
- [97] Ahn, H., Klimek, K.S., and Rie, K.T., *BCN coatings by RF PACVD at low temperature*. Surface and Coatings Technology, 2003. 174-175: p. 1225-1228.
- [98] Ben Amor, S., et al., *XPS characterisation of plasma-treated and alumina-coated PMMA*. Applied Surface Science, 2000. 153(2-3): p. 172-183.
- [99] Kuhr, M., Bauer, S., Rothhaar, U., and Wolff, D., *Coatings on plastics with the PICVD technology*. Thin Solid Films, 2003. 442(1-2): p. 107-116.
- [100] Yang, M.-R., Chen, K.-S., Hsu, S.-T., and Wu, T.-Z., *Fabrication and characteristics of SiO_x films by plasma chemical vapor deposition of tetramethylorthosilicate*. Surface and Coatings Technology, 2000. 123(2-3): p. 204-209.
- [101] Schulz, U., Munzert, P., and Kaiser, N., *Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion*. Surface and Coatings Technology, 2001. 142-144: p. 507-511.

- [102] Giancaterina, S., et al., *Elaboration and adhesion of zinc oxide coatings on poly-ether-ether-ketone films*. Surface and Coatings Technology, 2001. 138(1): p. 84-94.
- [103] Iwamori, S., et al., *Effect of an interfacial layer on adhesion strength deterioration between a copper thin film and polyimide substrates*. Vacuum, 1998. 51(4): p. 615-618.
- [104] Feddes, B., Wolke, J.G.C., Vredenberg, A.M., and Jansen, J.A., *Initial deposition of calcium phosphate ceramic on polyethylene and polydimethylsiloxane by rf magnetron sputtering deposition: the interface chemistry*. Biomaterials, 2004. 25(4): p. 633-639.
- [105] Bugaev, S.P. and Sochugov, N.S., *Production of large-area coatings on glasses and plastics*. Surface and Coatings Technology, 2000. 131(1-3): p. 474-480.
- [106] Trakhtenberg, I.S., et al., *Substrate surface temperature as a decisive parameter for diamond-like carbon film adhesion to polyethylene substrates*. Diamond and Related Materials, 2000. 9(3-6): p. 711-714.
- [107] Vallon, S., et al., *Improvement of the adhesion of silica layers to polypropylene induced by nitrogen plasma treatment*. Thin Solid Films, 1996. 290-291: p. 68-73.
- [108] Arefi-Khonsari, F., Kurdi, J., Tatouljian, M., and Amouroux, J., *On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals*. Surface and Coatings Technology, 2001. 142-144: p. 437-448.
- [109] Dayss, E., Leps, G., and Meinhardt, J., *Surface modification for improved adhesion of a polymer-metal compound*. Surface and Coatings Technology, 1999. 116-119: p. 986-990.
- [110] Bichler, C., Kerbstadt, T., Langowski, H.C., and Moosheimer, U., *Plasma-modified interfaces between polypropylene films and vacuum roll-to-roll coated thin barrier layers*. Surface and Coatings Technology, 1999. 112(1-3): p. 373-378.
- [111] Bichler, C., Kerbstadt, T., Langowski, H.C., and Moosheimer, U., *The substrate-barrier film interface in thin barrier film coating*. Surface and Coatings Technology, 1997. 97(1-3): p. 299-307.
- [112] Breuer, J., et al., *Laser-induced photochemical adherence enhancement*. Applied Surface Science, 1990. 46(1-4): p. 336-341.
- [113] Galantucci, L.M., Gravina, A., Chita, G., and Cinquepalmi, M., *Surface treatment for adhesive-bonded joints by excimer laser*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996. 27(11): p. 1041-1049.
- [114] Huang, F., Lou, Q., Dong, J., and Wei, Y., *Excimer laser treatment of fluorocarbon resin for improved adhesion*. Applied Surface Science, 2001. 174(1): p. 1-6.
- [115] Ruiz, M.D.L.-, Díez, J.A.M.-, Pérez, M.Á.R.-, de Saja, J.A., and Martínez, J.M.M.-. *Improved adhesion of low-density polyethylene/EVA foams using different surface treatments*. Journal of Adhesion Science & Technology, 2002. 16(8): p. 1073-1101.

- [116] Mathieson, I. and Bradley, R.H., *Improved adhesion to polymers by UV/ozone surface oxidation*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1996. 16(1): p. 29-31.
- [117] Zenkiewicz, M., *Effects of electron-beam irradiation on wettability and surface free energy of a polypropylene film*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005. 25(1): p. 61-66.
- [118] Zenkiewicz, M., *Influence of electron radiation on adhesion of some polymer films to acrylic adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2004. 24(3): p. 259-262.
- [119] Zenkiewicz, M., *Effects of electron-beam irradiation on some mechanical properties of polymer films*. Radiation Physics and Chemistry, 2004. 69(5): p. 373-378.
- [120] Zenkiewicz, M., Rauchfleisz, M., and Czuprynska, J., *Comparison of some oxidation effects in polyethylene film irradiated with electron beam or gamma rays*. Radiation Physics and Chemistry, 2003. 68(5): p. 799-809.
- [121] Mesyats, G.A., et al., *Ion beam modification of polyethylene and adhesion to epoxy adhesive*. Vacuum, 1996. 47(9): p. 1085-1087.
- [122] Petrie, E.M., *Handbook of adhesives and sealants*. 2nd ed. 2000, New York McGraw Hill. 1048 p.
- [123] Esteves, J.L.S., *Estudo do comportamento de adesivos estruturais*. 1990, FEUP: Porto. p. 112.
- [124] de Moura, M.F.S.F., de Moraes, A.B., and de Magalhães, A.G., *Materiais compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. 2005, Porto: Publindústria. 369.
- [125] Gauthier, M.M., *Sorting out structural adhesives*. Advanced Materials & Processes, July, 1990. 138, ASM International.
- [126] da Silva, L.F.M. and Adams, R.D., *Techniques to reduce the peel stresses in adhesive joints with composites*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007. 27(3): p. 227-235.
- [127] da Silva, L.F.M. and Adams, R.D., *Adhesive joints at high and low temperatures using similar and dissimilar adherends and dual adhesives*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007. 27: p. 216-226.
- [128] Campilho, R.D.S.G., *Modelação da execução de reparações em materiais compósitos*. FEUP 2005.
- [129] Radice, J. and Vinson, J., *On the use of quasi-dynamic modeling for composite material structures: analysis of adhesively bonded joints with midplane asymmetry and transverse shear deformation*. Composites Science and Technology, 2006. 66: p. 2528-2547.
- [130] Taib, A.A., Boukhili, R., Achiou, S., and Boukehili, H., *Bonded joints with composite adherends. Part II. Finite element analysis of joggle lap joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2006. 26: p. 237-248.

- [131] Taib, A.A., Boukhili, R., Achiou, S., Gordon, S., and Boukehili, H., *Bonded joints with composite adherends. Part I. Effect of specimen configuration, adhesive thickness, spew fillet and adherend stiffness on fracture*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2206. 26: p. 226-236.
- [132] Volkersen, O., *Die nietkrafteerteilung in zubeanspruchten nietverbindungen konstanten loschonquerschnitten*. Luftfahrtforsch, 15, 1938: p. 41-47.
- [133] Adams, R.D. and Comyn, J., *Joining using adhesives*. Assembly Automation, 2000. 20(2): p. 109-117.
- [134] Mahdi, S., Kim, H.J., Gama, B.A., Yarlagadda, S., and Gillespie Jr, J.W., *A comparison of oven-cured and induction-cured adhesively bonded composite joints*. Journal of Composite Materials, 2003. 37: p. 519-542.
- [135] Czamocki, P. and Piekarski, K., *Fracture strength of an adhesive-bonded joint*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1986. 6: p. 93-95.
- [136] Hu, F.Z. and Soutis, C., *Strength prediction of patch-repaired CFRP laminates loaded in compression*. Composites Science and Technology, 2000. 60(7): p. 1103-1114.
- [137] Murillo, C.G., Fagan, M., Ansell, M.P., and Meo, M., *Experimental and finite element studies of adhesively bonded lap joints for natural fibre composites*. ICCM-16, Proceedings of the Sixteenth International Conference on Composite Materials, Japan 2007.
- [138] Reis, P., Antunes, F., and Ferreira, J.A.M., *Influence of superposition length on mechanical resistance of single-lap adhesive joints*. Composite structures, 2005. 67: p. 125-133.
- [139] Das, M., Madenci, E., and Ambur, D.R., *Three-dimensional nonlinear analyses of scarf repair in composite laminates and sandwich panels*. Journal of the Mechanics of Materials and Structures, 2008. 3: p. 1641-1658.
- [140] Fernlund, G., Papini, M., McCammond, D., and Spelt, J.K., *Fracture load predictions for adhesive joints*. Composites Science and Technology, 1994. 51: p. 587-600.
- [141] Mortensen, F. and Thomsen, O.T., *Analysis of adhesive bonded joints: a unified approach*. Composites Science and Technology, 2002. 62: p. 1011-1031.
- [142] Osnes, H. and Andersen, A., *Computational analysis of geometric nonlinear effects in adhesively bonded single lap joints*. Composites Part B, 2003. 34: p. 417-427.
- [143] Li, G., Lee-Sullivan, P., and Thring, R.W., *Nonlinear finite element analysis of stress and strain distributions across the adhesive thickness in composite single-lap joints*. Composite Structures, 1999. 46: p. 395-403.
- [144] Penado, F.E., *Analysis of singular regions in bonded joints*. International Journal of Fracture, 2000. 105: p. 1-25.

- [145] Towse, A., Potter, K.D., Wisnom, M.R., and Adams, R.D., *The sensitivity of a Weibull failure criterion to singularity strength and local geometric variations*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1999. 19: p. 71-82.
- [146] Wang, C.H. and Rose, L.R.F., *Compact solutions for the corner singularity in bonded lap joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2000. 20: p. 145-154.
- [147] de Castro, J. and Keller, H., *Ductile double-lap joints from brittle GFRP laminates and ductile adhesives, Part II: Numerical investigation and joint strength prediction*. Composites Part B, 2008. 39: p. 282-291.
- [148] de Castro, J. and Keller, H., *Ductile double-lap joints from brittle GFRP laminates and ductile adhesives, Part I: Experimental investigation*. Composites Part B, 2008. 39: p. 271-281.
- [149] Xiao, X.S., Foss, P.H., and Schroeder, J.A., *Stiffness prediction of the double lap shear joint. Part 2: Finite element modeling*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2004. 24: p. 239-246.
- [150] Xiao, X.S., Foss, P.H., and Schroeder, J.A., *Stiffness prediction of the double lap shear joint. Part 1: Analytical solution*. International Journal of Adhesion & Adhesives 2004;24:229-237, 2004. 24: p. 229-237.
- [151] Tong, L., Sheppard, A., and Kelly, D., *Relationship between surface displacement and adhesive peel stress in bonded double lap joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1995. 15: p. 43-48.
- [152] Davis, M. and Bond, D., *Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999. 19(2-3): p. 91-105.
- [153] Andruet, R.H., Dillard, D.A., and Holzer, S.M., *Two- and three-dimensional geometrical nonlinear finite elements for analysis of adhesive joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2001. 21: p. 17-34.
- [154] Dvorak, G.J., Zhang, J., and Canyurt, O., *Adhesive tongue-and-groove joints for thick composite laminates*. Composites Science and Technology, 2001. 61: p. 1123-1142.
- [155] Oterkus, E., Barut, A., Madenci, E., Smeltzer III, S.S., and Ambur, D.R., *Bonded lap joints of composite laminates with tapered edges*. International Journal of Solids and Structures, 2006. 43: p. 1459-1489.
- [156] Quaresimin, M. and Ricotta, M., *Stress intensity factors and strain energy release rates in single lap bonded joints in composite materials*. Composites Science and Technology, 2006. 66: p. 647-656.
- [157] Sheppard, A., Kelly, D., and Tong, L., *A damage zone model for the failure analysis of adhesively bonded joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives 1998;18:385-400, 1998. 18: p. 385-400.
- [158] Objois, A., Assih, J., and Troalen, J.P., *Theoretical method to predict the first microcracks in a scarf joint*. The Journal of Adhesion, 2005. 81: p. 893-909.

- [159] Objois, A., Fargette, B., and Gilibert, Y., *The influence of the bevel angle on the micro-mechanical behaviour of bonded scarf joints*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2000. 14: p. 1057-1070.
- [160] Odi, R.A. and Friend, C.M., *A comparative study of finite element models for the bonded repair of composite structures*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2002. 21: p. 311-332.
- [161] Tzetzis, D. and Hogg, P.J., *Experimental and finite element analysis on the performance of vacuum-assisted resin infused single scarf repairs*. Materials and Design, 2008. 29: p. 436-449.
- [162] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., and Domingues, J.J.M.S., *Stress and failure analyses of scarf repaired CFRP laminates using a cohesive damage model*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2007. 21: p. 855-870.
- [163] Fredrickson, B.M., Schoeppner, G.A., Mollenhauer, D.H., and Palazotto, A.N., *Application of three-dimensional spline variational analysis for composite repair*. Composite Structures, 2008. 83: p. 119-130.
- [164] Kumar, S.B., Sridhar, I., Sivashanker, S., Osiyemi, S.O., and Bag, A., *Tensile failure of adhesively bonded CFRP composite scarf joints*. Materials Science and Engineering B, 2006. 132: p. 113-120.
- [165] Her, S.C., *Stress analysis of adhesively-bonded lap joints*. Composite Structures, 1999. 47: p. 673-678.
- [166] Yeh, H.Y. and Tandjung, D., *Mixed mode fracture analysis of the lap shear specimen test per ASTM D1002*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2005. 24: p. 839-853.
- [167] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., and Domingues, J.J.M.S., *Modelling single and double-lap repairs on composite materials*. Composites Science and Technology, 2005. 65(13): p. 1948-1958.
- [168] Pinto, A.M.G., Magalhães, A.G., Gomes da Silva, F., and Monteiro Baptista, A.P., *Shear strength of adhesively bonded polyolefins with minimal surface preparation*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008. 28: p. 452-456.
- [169] Adams, R.D., Atkins, R.W., Harris, J.A., and Kinloch, A.J., *Stress Analysis and Failure Properties of Carbon-Fibre-Reinforced-Plastic/Steel Double-Lap Joints*. The Journal of Adhesion, 1986. 20: p. 29-53.
- [170] Fitton, M.D. and Broughton, J.G., *Variable modulus adhesives: an approach to optimized joint performance*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2005. 25: p. 329-336.
- [171] Kaye, R.H. and Heller, M., *Through-thickness shape optimisation of bonded repairs and lap-joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002. 22: p. 7-21.
- [172] Kress, G., Naeff, P., Niedermeier, M., and Ermanni, P., *The onsert: A new joining technology for sandwich structures*. Composite Structures, 2006. 73: p. 196-207.

- [173] Kim, H.S., Lee, S.J., and Lee, D.G., *Development of a strength model for the cocured stepped lap joints under tensile loading*. Composite Structures, 1995. 32: p. 593-600.
- [174] Mortensen, F. and Thomsen, O.T., *Simplified linear and non-linear analysis of stepped and scarfed adhesive-bonded lap-joints between composite laminates*. Composite Structures, 1997. 38: p. 281-294.
- [175] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., Domingues, J.J.M.S., and Morais, J.J.L., *Computational modelling of the residual strength of repaired composite laminates with different geometries using a cohesive damage model*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008. 22: p. 1565-1591.
- [176] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., Ramantani, D.A., Morais, J.J.L., and Domingues, J.J.M.S., *Tensile behaviour of three-dimensional carbon-epoxy adhesively-bonded single and double-strap repairs*. Aceite para publicação na revista International Journal of Adhesion and Adhesives.
- [177] Berry, N.G., d'Almeida, M., and Roberto, J., *Efeito da Presença de Defeitos no Comportamento Mecânico de Juntas Coladas Carbono-Epoxi*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2000. vol. 10, nº 3: p. 138-148.
- [178] *ASTM D 5573 – 99, Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced Plastic Joints*.
- [179] Vallée, T., Correia, J.R., and Keller, T., *Probabilistic strength prediction for double lap joints composed of pultruded GFRP profiles – Part II: Strength prediction*. Composites Science and Technology, 2006. 66: p. 1915-1930.
- [180] Vallée, T., Correia, J.R., and Keller, T., *Probabilistic strength prediction for double lap joints composed of pultruded GFRP profiles – Part I: Experimental and numerical investigations*. Composites Science and Technology, 2006. 66: p. 1903-1914.
- [181] Gonçalves, J.P.M., *Contribuições para a análise Numérica e Experimental do Comportamento de Juntas de Sobreposição Simples*. 2000, DEMEGI - FEUP: Porto.
- [182] Gonçalves, J.P.M., de Moura, M.F.S.F., and de Castro, P.M.S.T., *A three-dimensional finite element model for stress analysis of adhesive joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002. 22(5): p. 357-365.
- [183] Pinto, A.M.G., Magalhães, A.G., Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., and Baptista, A.P.M., *Single-lap joints of similar and dissimilar adherends bonded with an acrylic adhesive*. Aceite para publicação na revista The Journal of Adhesion.
- [184] *Polymers in the automotive industry*. Vol. 4, No. 01 +02/06, www.polymotive.net.
- [185] *Polymers in the automotive industry*, Vol. 3. Vol. 3, No. 07 +08/05, www.polymotive.net.
- [186] Davim, J.P., *Tecnologia dos Materiais Plásticos*. 1998: Universidade Aberta.
- [187] *NF T 51-034, PLASTIQUES - Détermination des caractéristiques en traction*, Décembre 1981.

- [188] Daniaud, R., *Simulation Numérique de Joints Collés à Superposition Simple en Matériaux Composites*. 2004, FEUP-INEGI: Porto. p. 51.
- [189] Li, L.H., Kong, Y.M., Kim, H.W., and al., e., *Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation*. *Biomaterials*, 2004. 25: p. 2867-2875.
- [190] Vasconcellos, L.A., Blando, E., and Hubler, R., *Study of mechanical degradation of UHMWPE acetabular components due to clinical x-ray procedures*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007. 18: p. 1659-1663.
- [191] Letícia, A.V., *Aplicação de Filmes Finos de Titânio em Componentes Acetabulares de UHMWPE para Protecção Contra a Oxidação Devido a Exposição à Radiação X*. 2006, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. p. 128.
- [192] Baker, A.A., Chester, R.J., Hugo, G.R., and Radtke, T.C., *Scarf repairs to highly strained graphite/epoxy structure*. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 1999. 19: p. 161-171.
- [193] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., and Domingues, J.J.M.S., *Using a cohesive damage model to predict the tensile behaviour of CFRP single-strap repairs*. *International Journal of Solids and Structures*, 2008. 45(5): p. 1497-1512.
- [194] Kafkalidis, M.S. and Thouless, M.D., *The effects of geometry and material properties on the fracture of single lap-shear joints*. *International Journal of Solids and Structures*, 2002. 39(17): p. 4367-4383.
- [195] Liu, X. and Wang, G., *Progressive failure analysis of bonded composite repairs*. *Composite Structures*, 2007. 81: p. 331-340.
- [196] Soutis, C., Duan, D.M., and Goutas, P., *Compressive behaviour of CFRP laminates repaired with adhesively bonded external repairs*. *Composite structures*, 1999. 45: p. 289-301.
- [197] Penado, F.E. and Dropeck, R.K., *Engineered Materials Handbook - Adhesives and Sealants*. Vol. 3: ASTM.
- [198] Goland, M. and Reissner, E., *The stresses in cemented joints*. *Journal of Applied Mechanics*, 1944. 66:A17-A27.
- [199] Szépe, F., *Strength of adhesive-bonded lap joints with respect to change of temperature and fatigue*. *Experimental Mechanics*, 1966. 6: p. 280-286.
- [200] Hart-Smith, J.L., *Analysis and Design of Advanced Composite Bonded joints*. NASA Report, no. CR-2218, Washington-DC, 1974.
- [201] Hart-Smith, L.J., *Adhesive-bonded single-lap joints*. NASA Technical Report CR-112236, 1973.
- [202] Pirvics, J., *Two dimensional displacement-stress distributions in adhesive bonded composite structures*. *The Journal of Adhesion*, 1974. 6: p. 207-228.

- [203] Thamm, F., *Stress distribution in lap joints with partially thinned adherends*. The Journal of Adhesion, 1976. 7: p. 301-309.
- [204] Allman, D.J., *A theory for elastic stresses in adhesive bonded lap joints*. Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, 1977. 30: p. 415-436.
- [205] Ojalvo, I.U. and Eidinoff, H.L., *Bond Thickness Effects upon Stresses in Single-Lap Adhesive Joints*. AIAA Journal, 1978. 16: p. 204-211.
- [206] Chan, W.S. and Sun, C.T., *Interfacial stresses and strength of lap joints*. 21st Conference of Structures, Structural Dynamics and Materials, AIAA/ASME/ASCE/AHS, 1980: p. 656-663.
- [207] Chen, D. and Cheng, S., *An analysis of adhesive-bonded single-lap joints*. Journal of Applied Mechanics, 1983. 50: p. 109-115.
- [208] Wu, Z.J., Romeijn, A., and Wardenier, J., *Stress expressions of single-lap adhesive joints of dissimilar adherends*. Composite Structures, 1997. 38: p. 273-280.
- [209] Tsai, M.Y., Oplinger, D.W., and Morton, J., *Improved theoretical solutions for adhesive lap joints*. International Journal of Solids and Structures, 1998. 35: p. 1163-1185.
- [210] Panigrahi, S.K. and Pradhan, B., *Three dimensional failure analysis and damage propagation behavior of adhesively bonded single lap joints in laminated FRP composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007. 26: p. 183-201.
- [211] Baker, R.M. and Hatt, F., *Analysis of bonded joints in vehicular structures*. AIAA Journal, 1973. 11: p. 1650-1654.
- [212] Erdogan, F. and Ratwani, M., *Stress distribution in bonded joints*. Journal of Composite Materials, 1971. 5: p. 378-393.
- [213] Grimes, G.C., *Stress distribution in adhesive bonded lap joints*. SAE Trans. 710107, 1971: p. 370-378.
- [214] Johnson, C.L., *Effect of ply stacking sequence on stress in a scarf joint*. AIAA journal, 1989. 27: p. 79-86.
- [215] Wooley, G.R. and Carver, D.R., *Stress concentration factors for bonded lap joint*. Journal of Aircraft, 1971. 8: p. 817-820.
- [216] Adams, R.D. and Peppiatt, N.A., *Stress analysis of adhesive-bonded lap joints*. Journal of Strain Analysis, 1974. 9: p. 185-196.
- [217] Bigwood, D.A. and Crocombe, A.D., *Elastic analysis and engineering design formulae for bonded joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1989. 9: p. 229-242.
- [218] Tsai, M.Y. and Morton, J., *An experimental investigation of non-linear deformations in single-lap joints*. Mechanics of Materials, 1995. 20: p. 183-194.

- [219] Tsai, M.Y. and Morton, J., *An evaluation of analytical and numerical solutions to the single-lap joint*. International Journal of Solids and Structures, 1994. 31: p. 2537-2563.
- [220] Bigwood, D.A. and Crocombe, A.D., *Non-linear adhesive bonded joint design analyses*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1990. 10: p. 31-41.
- [221] Crocombe, A.D. and Bigwood, D.A., *Development of a full elasto-plastic adhesive joint design*. Journal of Strain Analysis for Adhesive Design, 1992. 27: p. 211-218.
- [222] Harris, J.A. and Adams, R.D., *Strength prediction of bonded single-lap joints by non-linear finite element methods*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1984. 4: p. 65-78.
- [223] Whitney, J.M. and Nuismer, R.J., *Stress Fracture Criteria for Laminated Composites Containing Stress Concentrations*. Journal of Composite Materials, 1974. 8: p. 253-265.
- [224] Towse, A., et al., 4th International Conference on Deformation and Fracture of Composites, Institute of Materials., 1997: p. 479.
- [225] John, S.J., Kinloch, A.J., and Matthews, F.L., *Measuring and predicting the durability of bonded carbon fibre/epoxy composite joints*. Composites, 1991. 22: p. 121-126.
- [226] Zhao, X., *Stress and failure analysis of adhesively bonded lap joints*. PhD thesis, Department of Mechanical Engineering, University of Bristol, UK, 1991.
- [227] Charalambides, M.N., Kinloch, A.J., and Matthews, F.L., *Strength prediction of bonded joints*. AGARD Conference, 83rd Meeting, AGARD, 1997: p. 10.1.
- [228] Anderson, G.P., Brinton, S.H., Ninow, K.J., and DeVries, K.L., *A fracture mechanics approach to predicting bond strength*. Advances in adhesively-bonded joints. ASME, New York, 1988: p. 93-101.
- [229] Chai, H., *Shear fracture*. International Journal of Fracture, 1998. 37: p. 137-159.
- [230] Papini, M., Fernlund, G., and Spelt, J.K., *The effect of geometry on the fracture of adhesive joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1994. 14: p. 5-13.
- [231] Tong, L., *Bond strength for adhesive bonded single lap joints*. Acta Mechanica, 1996. 117: p. 103-113.
- [232] Lai, Y.H., Rakestraw, M.D., and Dillard, D.A., *The cracked lap shear specimen revisited – a closed form solution*. International Journal of Solids and Structures, 1996. 33: p. 1725-1743.
- [233] Bogdanovich, A.E. and Yushanov, S.P., *Progressive failure analysis of adhesive bonded joints with laminated composite adherends*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1999. 18: p. 1689-1707.
- [234] Donaldson, S.L. and Roy, A.K., *Experimental studies on composite bonded joints*. Proceedings of ICCM-11, Gold Coast, Australia, 1997. 5: p. 444-455.

- [235] Malyshev, B.M. and Salganik, R.L., *The strength of adhesive joints using the theory of cracks*. International Journal of Fracture, 1965. 1: p. 114-128.
- [236] Mostovoy, S., Ripling, E.J., and Bersch, C.F., *Fracture toughness of adhesive joints*. Journal of Adhesion, 1971. 3: p. 125-144.
- [237] Roy, A.K., Donaldson, S.L., and Schoeppner, G.A., *Bonded joints of unidirectional and cross-ply laminates: an experimental study*. A collection of technical papers, 38th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, April 7-10, 1997, Kissimmee, Florida, Part 3, AIAA-97-1121: p. 1994-2003.
- [238] Ripling, E.J., Mostovoy, S., and Patrick, R.L., *Application of Fracture Mechanics to Adhesive Joints*. Adhesion, ASTM STP 360, ASTM, Philadelphia, PA., 1963.
- [239] Cavalli, M.N. and Thouless, M.D., *The effect of damage nucleation on the toughness of an adhesive joint*. Journal of Adhesion, 2001. 76: p. 75-92.
- [240] Tvergaard, V. and Hutchinson, J.W., *On the toughness of ductile adhesive joints*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1996. 44: p. 789-800.
- [241] Tvergaard, V. and Hutchinson, J.W., *The relation between crack growth resistance and fracture process parameters in elastic-plastic solids*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1992. 40: p. 1377-1397.
- [242] Wei, Y. and Hutchinson, J.W., *Nonlinear delamination mechanics for thin films*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1997. 45: p. 1137-1159.
- [243] Wei, Y. and Hutchinson, J.W., *Interface strength, work of adhesion and plasticity in the peel test*. International Journal of Fracture, 1999. 93: p. 315-333.
- [244] Yang, Q.D. and Thouless, M.D., *Mixed-mode fracture analyses of plastically deforming adhesive joints*. International Journal of Fracture, 2001. 110: p. 175-187.
- [245] Yang, Q.D., Thouless, M.D., and Ward, S.M., *Numerical simulations of adhesively-bonded beams failing with extensive plastic deformation*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1999. 47: p. 1337-1353.
- [246] Yang, Q.D., Thouless, M.D., and Ward, S.M., *Analysis of the symmetrical 90° peel test with extensive plastic deformation*. Journal of Adhesion, 2000. 72: p. 115-132.
- [247] Cui, W. and Wisnom, M.R., *A combined stress-based and fracture-mechanics-based model for predicting delamination in composites*. Composites, 1993. 24: p. 467-474.
- [248] Lammerant, L. and Verpoest, I., *Modelling of the interaction between matrix cracks and delaminations during impact of composite plates*. Composites Science and Technology, 1996. 56: p. 1171-1178.
- [249] de Moura, M.F.S.F., Gonçalves, J.P.M., Marques, A.T., and de Castro, P.M.S.T., *Prediction of compressive strength of carbon-epoxy laminates containing delamination by using a mixed-mode damage model*. Composite Structures, 2000. 50(2): p. 151-157.

- [250] Mi, Y., Crisfield, M.A., Davies, G.A.O., and Hellweg, H.B., *Progressive delamination using interface elements*. Journal of Composite Materials, 1998. 32: p. 1246-1272.
- [251] Petrossian, Z. and Wisnom, M.R., *Prediction of delamination initiation and growth from discontinuous plies using interface elements*. Composites Part A, 1998. 29: p. 503-515.
- [252] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., Pinto, A.M.G., Morais, J.J.L., and Domingues, J.J.M.S., *Modelling the tensile fracture behaviour of CFRP scarf repairs*. Aceite para publicação na revista Composites Part B: Engineering.
- [253] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., Ramantani, D.A., Morais, J.J.L., and Domingues, J.J.M.S., *Buckling behaviour of carbon-epoxy adhesively-bonded scarf repairs*. Aceite para publicação na revista Journal of Adhesion Science and Technology.
- [254] de Moura, M.F.S.F., Campilho, R.D.S.G., and Gonçalves, J.P.M., *Crack equivalent concept applied to the fracture characterization of bonded joints under pure mode I loading*. Composites Science and Technology, 2008. 68(10-11): p. 2224-2230.
- [255] de Moura, M.F.S.F., Gonçalves, J.P.M., Chousal, J.A.G., and Campilho, R.D.S.G., *Cohesive and continuum mixed-mode damage models applied to the simulation of the mechanical behaviour of bonded joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008. 28: p. 419-426.
- [256] Andersson, T. and Stigh, U., *The stress-elongation relation for an adhesive layer loaded in peel using equilibrium of energetic forces*. International Journal of Solids and Structures, 2004. 41: p. 413-434.
- [257] Leffler, K., Alfredsson, K.S., and Stigh, U., *Shear behaviour of adhesive layers*. International Journal of Solids and Structures, 2007. 44: p. 530-545.
- [258] de Moura, M.F.S.F., Campilho, R.D.S.G., and Gonçalves, J.P.M., *Pure mode II fracture characterization of composite bonded joints*. Aceite para publicação na revista International Journal of Solids and Structures.
- [259] Magalhaes, A.G., de Moura, M.F.S.F., and Goncalves, J.P.M., *Evaluation of stress concentration effects in single-lap bonded joints of laminate composite materials*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005. 25(4): p. 313-319.
- [260] Hogberg, J.L. and Stigh, U., *Specimens propousals for mixed mode testing of adhesive layer* Engineering fracture mechanics, 2006. 73: p. 2541-2556.
- [261] Gonçalves, J.P.M., de Moura, M.F.S.F., Magalhães, A.G., and de Castro, P.M.S.T., *Application of interface finite elements to three-dimensional progressive failure analysis of adhesive joints* Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2003. 26(5): p. 479-486.
- [262] Lazzarin, P., Quaresimin, M., and Ferro, P., *A two-term stress function approach to evaluate stress distributions in bonded joints of different geometries*. The Journal of Strain Analysis for Engineering Design, 2002. 37: p. 385-398.

- [263] Cognard, J.Y., Davies, P., Sohier, L., and Créac'hcadec, R., *A study of the non-linear behaviour of adhesively-bonded composite assemblies*. Composite Structures, 2006. 76(1-2): p. 34-46.
- [264] Kilic, B., Madenci, E., and Ambur, D.R., *Influence of adhesive spew in bonded single-lap joints*. Engineering Fracture Mechanics, 2006. 73(11): p. 1472-1490.
- [265] Campilho, R.D.S.G., de Moura, M.F.S.F., and Domingues, J.J.M.S., *Numerical prediction on the tensile residual strength of repaired CFRP under different geometric changes*. Aceite para publicação na International Journal of Adhesion and Adhesives.
- [266] Kim, K.-S., Yoo, J.-S., Yi, Y.-M., and Kim, C.-G., *Failure mode and strength of uni-directional composite single lap bonded joints with different bonding methods*. Composite Structures, 2006. 72(4): p. 477-485.
- [267] *ASTM D4541 – 02, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*.
- [268] da Silva, L.F.M., Adams, R.D., and Gibbs, M., *Manufactured of adhesive joints and bulk specimens with high-temperature adhesives*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2004. 24: p. 69-83.
- [269] Costa, C., et al., *Relatório Final - Projecto PESC Nº 4 - Caracterização Mecânica de Adesivos Estruturais* 2005, FEUP: Porto. p. 70.
- [270] *EN ISO 527-2 Plastics. Determination of tensile properties*, 1996.
- [271] *NF T 76-142 Méthode de préparation de plaques d'adhésifs structuraux pour la réalisation d'éprouvettes d'essai de caractérisation*, 1988.
- [272] *Standard Test Methods for plastics (1976). Designation BS 2782: Part 3. British Standard Methods of testing Plastics, Part 3. Mechanical Properties, Methods 320a to 320f. Tensile strength, elongation and elastic modulus*.
- [273] Dean, G. and Duncan, B., *Measurement Good Practice Guide nº17 Preparation and Testing of Bulk Specimens of Adhesives*. NPL Materials Centre, 1998.
- [274] da Silva, L.F.M., Rui Silva, José Chousal, and Ferreira, F., *Projecto fim de Curso - Avaliação experimental e numérica do Thick Adherend Shear Test*, ISEP: Porto. p. 45.
- [275] Adams, D.F. and Walrath, D.E., *Current Status of the Iosipescu Shear Test Method*. J. Composite Materials, 1987. 21: p. 494-507.
- [276] *ASTM D 5379 – Standard Test Method for Shear Properties os Composite Materials by the V-Notched Beam Method*.
- [277] Dean, G. and Duncan, B., *Test method for determining shear propertie data for adhesives suitable for design. NPL Report CMMT (B) 55, 6: 1996*.
- [278] Kadioglu, F., *Use of the Thick Adherend Shear Test for Stress-Strain Measurements of Stiff and Flexible Adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002. 78: p. 355-381.

- [279] Chousal, J.A.G., *Processamento de Imagens Obtidas por Métodos Ópticos em Análise Experimental de Tensões*. PhD Thesis, 1999, FEUP: Porto.
- [280] ISO 11003-2(E), *Adhesives – Determination of shear behaviour of structural bonds – Part 2: Thick-adherend tensile-test method*.
- [281] ASTM D 5656 – 04, *Standard Test Method for Thick-Adherend Metal Lap-Shear Joints for Determination of the Stress-Strain Behavior of Adhesives in Shear by Tension Loading*.
- [282] Vaughn, L.F. and Adams, R.D., *Test methods For Determining Shear property Data For Adhesives Suitable For Design, Part 3: the thick-adherend shear test method*. 8 Março de 1996.
- [283] Henkel Corporation, *Hysol® EA 9394, Epoxy Paste Adhesive*.
- [284] da Silva, L.F.M., da Silva, R.A.M., Chousal, J.A.G., and Pinto, A.M.G., *Alternative Methods to Measure the Adhesive Shear Displacement in the Thick Adherend Shear Test*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2008. 22: p. 15-29.
- [285] Bader, M.G., Hamerton, I., Hay, J.N., Kemp, M., and Winchester, S., *Double cantilever beam testing of repaired carbon fibre composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000. 31: p. 603-608.
- [286] Ducept, F., Davies, P., and Gamby, D., *Mixed mode failure criteria for a glass/epoxy composite and an adhesively bonded composite/composite joint*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000. 20: p. 233-244.
- [287] Ducept, F., Davies, P., and Gamby, D., *An experimental study to validate tests used to determine mixed mode failure criteria of glass/epoxy composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1997. 28: p. 719-729.
- [288] Ducept, F., Gamby, D., and Davies, P., *A mixed-mode failure criterion derived from tests on symmetric and asymmetric specimens*. Composites Science and Technology, 1999. 59: p. 609-619.
- [289] Nairn, J.A., *Energy release rate analysis for adhesive and laminate double cantilever beam specimens emphasizing the effect of residual stresses*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2000. 20: p. 59-70.
- [290] de Moura, M.F.S.F., Fernandez, M.V.C., de Morais, A.B., and Campilho, R.D.S.G., *Numerical analysis of the Edge Crack Torsion test for mode III interlaminar fracture of composite laminates*. Engineering Fracture Mechanics. In Press, Corrected Proof.
- [291] Yoshihara, H., *Simple estimation of critical stress intensity factors of wood by tests with double cantilever beam and three-point end-notched flexure*. Holzforschung, 2007. 61: p. 182-189.
- [292] de Moura, M.F.S.F., *Numerical simulation of the ENF test for the mode-II fracture characterization of bonded joints*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2006. 20: p. 182-189.

- [293] ASTM D 3433 – 99, *Standard Test Method for Fracture Strength in Cleavage of Adhesives in Bonded Metal Joints*.
- [294] Giolito, I. and Ionashiro, M., *A nomenclatura em análise térmica - Parte II*. Cerâmica, 1988. 34: p. 163-164.
- [295] Ionashiro, M. and Giolito, I., *Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica*. Cerâmica, 1980. 26: p. 17-24.
- [296] Hatakeyama, T. and Quinn, F.X., *Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science*. 1994: John Wiley and Sons, Chichester. 1-133.
- [297] Pope, M.I. and Judd, M.D., *Differential thermal analysis: a guide to the technique and its applications*. 1977: London: Heyden.
- [298] Brown, M.E., *In: Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 1988, London: Chapman and Hall. 1-49.
- [299] Charsley, E.L. and Warrington, S.B., *Thermal analysis - techniques and applications*. Royal Society of chemistry, Cambridge, 1992.
- [300] Elizabete, A.C., Ada, A.S.L., João, J.H.F., Selma, E.M., and José, O.B.C. *Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de aditivo oriundo de fontenatural e renovável*. in *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. 2004. Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, Ceará.
- [301] Dutra, A. and Caram, R., *Resistência à Oxidação da Liga Eutética Ni-Ni₃Si*. Revista Matéria, n. 4, 2004. 9: p. 355-359.
- [302] Mazur, R.L., Costa, M.L., Botelho, E.C., and Rezende, M.C., *Estudo do comportamento térmico da matriz termoplástica PEKK utilizada na indústria aeronáutica*. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil., 2006: p. 8301-8307.
- [303] Lucas, E.F., Soares, B.G., and Monteiro, E., *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. 2001: E-PAPERS. 360.
- [304] Lemos, A.B., *Generalidades da análise térmica*. Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens, 2003. 15(3): p. 4.
- [305] ASTM D3418 – 82, *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*.
- [306] Manley, T.R., *Thermal analysis of polymers*. Pure&App/. Chem., No. 8, 1989. 61(8): p. 1353-1360.
- [307] Mendieta-Taboada, O., Carvalho, R.A., and Sobral, P.J.A., *Análise dinâmico-mecânica: Aplicação em filmes comestíveis*. Quim. Nova, aceite em 14/6/07. 31(2): p. 384-393.
- [308] Cuq, B., Gontard, N., and Guilbert, S., *Thermal properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by moisture content*. Polymer, 1997. 38(10): p. 2399-2405.

- [309] Champion, D., Le Meste, M., and Simatos, D., *Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range* Trends in Food Science & Technology, 2000. 11(2): p. 41-55.
- [310] Lourdin, D., Bizot, H., and Colonna, P., *"Antiplasticization" in starch-glycerol films?* Journal of Applied Polymer Science, 1997. 63(8): p. 1047-1053.
- [311] Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., and Nakayama, A., *Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part 1.* Carbohydrate Polymers, 1996. 31(4): p. 179-192.
- [312] Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., and Yamamoto, N., *Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols—Part 2.* Carbohydrate Polymers, 1996. 31(4): p. 193-204.
- [313] Arvanitoyannis, I., Kalichevsky, M., Blanshard, J.M.V., and Psomiadou, E., *Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities.* Carbohydrate Polymers, 1994. 24(1): p. 1-15.
- [314] Marinho, J.R.D., *Macromoléculas e Polímeros*. 2005: Editora Manole. 506.
- [315] Lawrence, E.N. and Landel, R.F., *Mechanical properties of polymers and composites*. 1994: Sec. ed. New York: Marcel Dekker INC. 422-429.
- [316] Papadogiannis, Y., Boyer, D.B., Helvatjouglu, Antoniadis, M., Lakes, R.S., and Kapetanios, C., *Dynamic viscoelastic behavior of resin cements measured by torsional resonance.* Dental Material, 2003. 19: p. 510-516.
- [317] *ASTM D 3163 – 01, Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading.*
- [318] *ASTM D 4501 – 01, Standard Test Method for Shear Strength of Adhesive Bonds Between Rigid Substrates by the Block-Shear Method.*
- [319] *ASTM D 1002 – 01, Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading.*
- [320] *Hysol Surface Preparation Guide, Henkel Corporation, Aerospace Group.* p. 11.

ANEXOS

ANEXO 1 PREPARAÇÃO SUPERFICIAL EM FUNÇÃO DO TIPO DE MATERIAL

Tabela 0.1 – Preparação de superfícies de termoplásticos [320].

Termoplástico	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
ABS ppp: partes por peso TA: temperatura ambiente	Desengordurar com acetona (o álcool é provavelmente melhor)	(I) Abrasão com lixa média (II) Ataque químico H ₂ SO ₄ conc. 26 ppp K ₂ Cr ₂ O ₇ 3 ppp Água destilada 11 ppp (adicionar ácido à água em movimento) (III) Plasma ou descarga de Corona (ppp: partes por peso)	(I) • Limpar com um pano • Aplicar um primário (II) • Atacar à TA durante 20 min • Lavar com água corrente • Lavar com água destilada • Secar em ar quente
Plásticos de celulose	Desengordurar com álcool de metilo ou álcool de isopropilo	Abrasão com lixa fina	• Repetir o passo de desengorduramento • Aquecer a 93°C durante 1 h e aplicar o adesivo enquanto a superfície está quente
Dialilftalato	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa média	• Repetir o passo de desengorduramento
Fluoro-carbonetos	Desengordurar com acetona ou metiletilcetona (Tratamento por chama, descarga de corona e por plasma estão a ser cada vez mais utilizados)	Ataque químico sódio 23 g naftaleno 128 g tetrahydrofurano (THF) 1 l Preparar em condições anhidras (solventes secos, frasco fechado, misturador, tubo). Adicionar naftaleno ao THF. Adicionar pequenos cubos de sódio, um de cada vez, mexendo ao mesmo tempo. Deixar a solução durante 16 h à TA, e depois mexer durante 2 h. Armazenar em garrafas e isolar do ar e da humidade. Usar um exaustor.	• Imergir na solução durante 15 min a 25°C • Lavar com acetona ou MEK e depois em água destilada fria • Secar bem
Poliamida (nylon®)	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa média	• Repetir o passo de desengorduramento
Policarbonato ou Polimetilmetacrilato ou Poliestireno	Desengordurar com álcool de metilo	Abrasão com lixa média (também se usa plasma e descarga de Corona)	• Repetir o passo de desengorduramento
Poliéter (clorada) Polietileno Polipropileno Poliformaldeído	Desengordurar com acetona ou MEK (Podem ser usados tratamentos por chama e de plasma)	Tratamento químico K ₂ Cr ₂ O ₇ 75 ppp Água destilada 120 ppp H ₂ SO ₄ conc. 1500 ppp Dissolver K ₂ Cr ₂ O ₇ em água e introduzir H ₂ SO ₄	• Imergir na solução de ácido crómico: - poliéter clorado: 5 min a 71°C - PE e PP: 60 min a 25°C - poliformaldeído: 10 s a 25°C • Lavar em água fria destilada a correr • Secar à TA

Tabela 0.1 – Preparação de superfícies de termoplásticos (continuação) [320].

Termoplástico	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Politereftalato de etileno Poliéster linear	Desengordurar com álcool de metilo (Também podem ser usados tratamentos por plasma)	(I) Abrasão com lixa média (II) Para uma junta mais resistente, usar um ataque químico Solução de hidróxido de sódio	(I) • Repetir o passo de desengorduramento (II) • Imergir durante 2-10 min a 71-93°C • Lavar energeticamente com água fria destilada a correr • Secar em ar quente
Policloreto de vinilo rígido	Desengordurar com metanol ou tricloroetano	Abrasão com lixa média	• Repetir o passo de desengorduramento
Poliarilato ou Poli(aril) Sulfona (PAS)	(I) Limpeza ultra-sónica numa solução alcalina	(I) Usando uma solução alcalina Granalhagem com sílica 150mesh (II) Solução ácida $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 3,4% H_2SO_4 conc. 96,96% (III) Plasma ou descarga de Corona	(I) • Lavar com água • Lavar com álcool • Secar em azoto seco (II) • Imergir 15 min a 66-71°C • Lavar em água fria • Secar a 66°C com circulação de ar
Poliéteréter-cetona (PEEK)	Desengordurar com álcool de isopropilo	(I) Abrasão (II) Tratamento por chama Chama azul oxidante (III) Ácido crómico (IV) Plasma ou descarga de Corona	(I) • Repetir o desengorduramento (II) • Abrasão • Desengordurar • Chama (III) • Abrasão • Desengorduramento • Ataque com ácido crómico • Lavar com água
Sulfureto de polifenileno	(I) Deseng. com acetona (II) Limpar com um pano embebido em álcool de etilo	(I) Granalhagem (II) Lixagem com lixa de índice 1220 (III) Plasma ou descarga de Corona	(I) • Repetir o desengorduramento (II) • Limpar o pó com uma escova de pelo rígido
Polisulfona	Desengordurar com álcool	(I) Granalhagem com óxido de alumínio de 27-50 microns (II) Ataque com ácido de dicromato-sulfúrico de sódio (III) Plasma ou descarga de Corona	(I) • Limpeza ultra-sónica • Lavar com água corrente e a seguir com água destilada • Lavar com isopropanol 30 s • Passar por azoto seco • Secar em ar quente (66°) (II) ver tratamento para PAS

Tabela 0.2 – Preparação de superfícies de termoendurecíveis [320].

Termoendurecível	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Epóxido	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa média	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento
Furano	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa média	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento
Melamina-formaldeído	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa média	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento
Fenólico Poliéster Poliuretano	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa média	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento
Poliimida	(I) Desengordurar (II) Desengordurar com acetona	(I) Granalhagem húmida ou seca (II) Ataque químico hidróxido de sódio 5 ppp água 95 ppp (III) Plasma ou descarga de Corona	(I) <ul style="list-style-type: none"> • Repetir o desengorduramento • Secar (II) <ul style="list-style-type: none"> • Ataque durante 1 min a 60-90°C • Lavar em água fria • Secar com ar quente

Tabela 0.3 – Preparação de superfícies de elastômeros [320].

Elastômero	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Borracha natural e sintética Cloropreno Neopreno	Desengordurar com álcool de metilo	Para máxima resistência: Banho 1: ataque químico ácido sulfúrico concentrado Banho 2: solução de neutralização solução cáustica de 0,2%	<ul style="list-style-type: none"> • Imergir durante 5-10 min no ácido a 25°C (banho 1) • Lavar energeticamente com água fria destilada a correr • Neutralizar por imersão durante 5-10 min à TA no banho 2 • Lavar com água fria destilada a correr • Secar

Tabela 0.4 – Preparação de superfícies do carbono e de compósitos de matriz polimérica [320].

Substrato	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Carbono	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa fina	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento • Permitir a evaporação do solvente
Laminados reforçados com vidro	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa fina	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento
Grafite	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com lixa fina	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento • Permitir a evaporação do solvente
Epóxido reforçado com fibras de carbono	(I) Limpar com um pano envolvido em solvente (MEK, tolueno, etc.) (II) Usar um <i>peel ply</i> durante a cura inicial	(I) Abrasão ligeira com lixa média. Evitar expor as fibras.	(I) <ul style="list-style-type: none"> • Limpar com solvente • Fazer o teste de quebra de água Repetir se necessário
Poliéteréter-cetona (PEEK) reforçado com fibras de carbono	Limpar com um pano embebido em MEK	Abrasão ligeira com Scotch-brite-Bon Ami [®] . Resistências mais altas requerem o tratamento (I) ou (II) (I) Ataque com ácido crômico (II) Plasma	<ul style="list-style-type: none"> • Lavar em água corrente e água destilada • Secar ao ar (I) <ul style="list-style-type: none"> • Imergir durante 15 min à TA • Lavar em água corrente e depois em água destilada • Secar a 93°C durante 30 min

Tabela 0.5 – Preparação de superfície de metais [320].

Metal	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Alumínio e ligas	Desengordurar num banho de vapor com o solvente ou detergente apropriado (Ver ASTM D2651 para informações gerais)	<p>(I) Ataque com ácido crômico</p> <p>Água destilada 1 l</p> <p>H₂SO₄ (conc) 300 g</p> <p>Na₂Cr₂O₇ · H₂O 60 g</p> <p>Alumínio 2024 1,5 g</p> <p>Dissolver uma folha de alumínio de 0,5 mm para ‘iniciar’ o banho</p> <p>(II) Anodização com ácido fosfórico (patente da Boeing para uma boa resistência ao meio ambiente, ASTM D3933-80)</p> <p>Preparar o banho de anodização</p> <p>H₃PO₄ (75% conc) 454 g</p> <p>água destilada 3,7 l</p> <p>Adicionar ácido à água e misturar.</p> <p>Usar pedaços de titânio e um cátodo de aço inoxidável</p>	<p>(I)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Deixar actuar no banho durante 12-15 min a 66-71°C • Não atrasar a lavagem com água. Lavar com água corrente durante 5 min. Lavar com água destilada • Secar bem, a 49-60°C no máximo • Aplicar primário ou colar nas próximas 16 h <p>(II)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Preparar o metal atacado como em (I) • Anodizar a 18-30°C • Aumentar lentamente a voltagem a 10-11 volts durante 20-25 min • Desligar a corrente, remover imediatamente e lavar com água em movimento durante 10-15 min (água destilada ou água da torneira se as partes sólidas < 150 ppm) • Não tocar na superfície • Aplicar um primário ou colar nas próximas 16 h seguintes.
Alumínio (núcleo em ninho de abelha)	Desengordurar	Não usado	<ul style="list-style-type: none"> • Após desengordurar, deixar secar à temperatura ambiente durante 2 h ou 15 min a 93°C
Berílio (muito tóxico)	Desengordurar	Dissolver NaOH em igual peso de água destilada, e depois adicionar água para reduzir a concentração a 20% do peso	<ul style="list-style-type: none"> • Imergir na solução de NaOH (20% em peso) 3 min a 82°C • Lavar energeticamente em água fria destilada em movimento • Finalmente, secar num forno durante 10-15 min a 149-177°C
Cádmio	Desengordurar	Abrasão com lixa. Preferível deposição electrolítica com prata ou níquel para colagem	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento
Ouro	Desengordurar num banho de vapor ou com um pano embebido em solvente	Nenhum	<ul style="list-style-type: none"> • O desengorduramento é o único tratamento

Tabela 0.5 – Preparação de superfície de metais (continuação) [320].

Metal	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Cobre e ligas (latão e bronze)	Desengordurar (Ver ASTM D2651-79)	(I) Para resistência média, abrasão com lixa (II) Para alta resistência, ataque com: 42% sol aquosa de FeCl_2 15 ppp HNO_3 conc. (d= 1,41) 30 ppp água destilada 197 ppp	(I) • Repetir o passo de desengorduramento (II) • Imergir 1-2 min a 25°C • Lavar energeticamente em água fria destilada em movimento • Secar imediatamente com ar comprimido à TA
Ferro Ferro fundido grafítico	Desengordurar	Granalhar ou lixar	• Repetir o passo de desengorduramento
Chumbo e ligas	Desengordurar	Abrasão com uma lixa média	• Repetir o passo de desengorduramento
Magnésio e ligas	Ver ASTM D2651	(I) Para uma resistência média abrasão com uma lixa média (II) Para uma alta resistência, usar ataque químico (ASTM D2651, método A) Banho 1: Metassilicato de sódio 2,5 ppp Pirofosfato de tetrasódio 1,1 ppp Hidróxido de sódio 1,1 ppp Nacconolr®NR 0,3 ppp (Allied Chem Corp) 95 ppp água destilada Banho 2: trióxido de crômio 1 ppp água destilada 4 ppp	(I) • Repetir o passo de desengorduramento • Secar num forno com circulação de ar a 66-93°C (II) • Imergir durante 10 min no banho 1 a 60-71°C • Lavar energeticamente com água • Imergir durante 10 min no banho 2 mantido a 60-88°C • Lavar em água fria destilada em movimento • Secar num forno com circulação de ar < 60°C • Quando frio, aplicar imediatamente o adesivo
Níquel	Desengordurar	(I) Para uma resistência média abrasão com uma lixa média (II) Para alta resistência, ataque com HNO_3 conc. (d= 1,41)	(I) • Repetir o passo de desengorduramento (II) • Imergir durante 5 s numa solução conc. de HNO_3 a 25°C • Lavar em água fria destilada em movimento • Secar com ar a 40°C
Platina	Desengordurar	Nenhum	
Prata	Desengordurar	Abrasão com lixa fina	• Repetir o passo de desengorduramento

Tabela 0.5 – Preparação de superfície de metais (continuação) [320].

Metal	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Aço e ligas (excepto aço inoxidável)	Desengordurar	(I) Granalhagem se for possível (II) Se não for possível HCl conc. 1 ppp Água destilada 1 ppp	(I) • Repetir o passo de desengorduramento (II) • Imergir durante 3-10 min no banho de HCl a 25°C • Lavar em água fria destilada em movimento • Secar num forno a 66°C durante 10 min
Aço inoxidável	Desengordurar (ver ASTM D2651)	Remover os depósitos à superfície com um agente não metálico (por exemplo lixa de alumina) (I) Tratamento para uso geral. Banho I: ver “Magnésio e ligas” (II) Para uso a altas temperaturas, o tratamento (I) é seguido de Banho 2: Ácido oxálico 1ppp H ₂ SO ₄ (d= 1,86) conc. 1ppp Água destilada 8ppp Dissolver o ácido oxálico antes de misturar o H ₂ SO ₄ (III) Para alta resistência ao arrancamento, o tratamento (I) é seguido de (não misturar os tratamentos II e III) Banho 3: Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O 3,5ppp Água destilada 3,5ppp H ₂ SO ₄ (d= 1,86) conc. 200ppp	• Repetir o passo de desengorduramento • Desengorduramento com vapor durante 30s (I) • Imergir no banho 1 durante 10 min a 71-82°C • Lavar energeticamente com água corrente e com água destilada fria a seguir • Secar num forno a 93°C durante 10 min • Colar o mais rapidamente possível (II) • Imergir durante 10 min no banho 2 a 85-90°C • Limpar os resíduos pretos com uma escova com água fria a correr • Lavar com água destilada (III) • Imergir no banho 3 a 60-71°C durante 15 min • Limpar os resíduos pretos com uma escova com água fria a correr • Lavar com água destilada • Secar num forno a 93°C durante 10-15 min
Tungsténio e ligas	Desengordurar	(I) Abrasão com lixa média (II) Para máxima resistência, usar também um ataque químico HCl conc. 30ppp água destilada 15ppp HF 5ppp H ₂ SO ₄ conc. 50ppp Peróxido de hidrogénio algumas gotas Adicionar HCl e HF à água, deitar o H ₂ SO ₄ e adicionar o peróxido de hidrogénio	(I) • Repetir o passo de desengorduramento (II) • Imergir durante 1-5 min a 25°C • Lavar energeticamente com água destilada a correr • Secar num forno a 71-82°C durante 10-15 min
Estanho	Desengordurar	Abrasão com lixa média	• Repetir o passo de desengorduramento

Tabela 0.5 – Preparação de superfície de metais (continuação) [320].

Metal	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Zinco e ligas, metais galvanizados	Desengordurar	(I) Abrasão com lixa média (II) Para máxima resistência HCl conc. 20 ppp água destilada 80 ppp	(I) • Repetir o passo de desengorduramento (II) • Imergir durante 2-4 min a 25°C • Lavar energeticamente com água destilada a correr • Secar num forno a 66-71°C durante 20-30 min • Colar o mais rapidamente possível
Titânio e ligas (ver ASTM D2651)	Desengordurar em vapor com tricloroetano. Remover depósitos com um abrasivo não metálico	(I) Banho 1: Solução de metassilicato de sódio (ver “Magnésio e ligas”) (II) Para juntas mais resistentes Banho 2: (recipiente de polietileno) Fluoreto de sódio 10ppp Trióxido de crômio 5ppp Água destilada 250ppp H ₂ SO ₄ conc. (adic. no fim) 50ppp (III) Tratamento alternativo (ASTM D2651) Banho 3: (alcalino) Oakite HD 126 [®] 0,044 l Água destilada até 3,875 l Banho 4: (decapagem ácida) HF (70%) 0,059-0,089 l Na ₂ SO ₄ (anhyd.) 0,089 l HNO ₃ (70%) 1,183-1,479 l Água destilada até 3,785 l Banho 5: (ataque químico) Trifosfato de sódio 0,192-0,207 l Fluoreto de potássio 0,074 l HF (70%) 0,065-0,074 l Água destilada até 3,785 l	(I) • Imergir durante 10 min a 71-82°C • Lavar com água fria destilada a correr • Secar num forno a 66-93°C durante 10-15 min (II) • Imergir no banho 2 durante 5-10 min à TA • Lavar com água fria destilada a correr • Secar num forno a 71-82°C durante 10-15 min (III) • Imergir no banho 3 durante 3-5 min a 66°C • Lavar com água corrente a 40°C durante 2 min • Imergir no banho 4 durante 2 min à TA • Lavar com água fria • Imergir no banho 5 durante 2 min à TA • Lavar em água destilada a 66°C durante 15 min • Repetir a lavagem • Secar a 60°C durante 30 min num forno com circulação de ar • Embrulhar num papel limpo

Tabela 0.6 – Preparação de superfície de cerâmicos, vidro, etc. [320].

Cerâmico	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Porcelana, porcelana vidrada	Desengordurar com MEK	Abrasão com lixa	<ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento • Deixar evaporar o solvente
Vidro, Quartzo (não óptico)	Desengordurar com MEK	(I) Abrasão com carboneto de silício e água, ou lixa fina (II) Para máxima resistência, continuar com a abrasão e usar um ataque químico trióxido de crômio 1ppp água destilada 4ppp	(I) <ul style="list-style-type: none"> • Repetir o passo de desengorduramento • Secar durante 30 min a 100°C (II) <ul style="list-style-type: none"> • Imergir durante 10-15 min a 25°C • Secar durante 30 min a 100°C • Aplicar o adesivo com a superfície ainda quente
Vidro (óptico)	Limpeza ultra-sônica		<ul style="list-style-type: none"> • Lavar energeticamente • Secar a uma temperatura inferior a 38°C
Jóias	Desengordurar com MEK		Secar à TA

Tabela 0.7 – Preparação de superfície de materiais de construção [320].

Material de construção	Limpeza	Tratamento mecânico ou químico	Método
Tijolos	Desengordurar com acetona ou MEK	Abrasão com uma escova fina	<ul style="list-style-type: none"> • Remover todos os contaminantes
Betão	Limpeza com um detergente	Limpar por um destes procedimentos (I) Granalhagem (II) Remover por escarificação mecânica 1/8'' (III) Ataque químico Solução de ácido clórico (15% por peso)	<ul style="list-style-type: none"> • Lavar energeticamente com água • Remover o pó (III) <ul style="list-style-type: none"> • Espalhar a solução com uma escova de pelo rígido • Lavar com água sob pressão • Analisar a acidez com papel reagente • Se houver, lavar com 1% de amoníaco • Lavar com água • Secar
Pedra de construção	Secar completamente	Abrasão com uma escova metálica	<ul style="list-style-type: none"> • Remover todos os contaminantes
Madeira	Secar completamente	Abrasão com plaina	<ul style="list-style-type: none"> • Remover todos os contaminantes

Nota: estas tabelas também podem ser consultadas em: da Silva, L.F.M., A.G. de Magalhães, and de Moura, M.F.S.F., *Juntas Adesivas Estruturais*. 2007: Publindústria [3].

ANEXO 2

FICHA TÉCNICA DO PE E DO PP

I. Allgemeine Eigenschaften	II. Mechanische Eigenschaften	III. Thermische Eigenschaften	IV. Elektrische Eigenschaften	V. Weitere Angaben	Probenform Test method Méthode d'essai	Einheit Unit Unité	FE 1000	FE 1000-13	FE 1000-15	FE 1000-17	FE 1000-AST	FE 300	FE 300-EL	FE 300-DSE	PP natur	PP grau	PPs
1. Molekulargewicht ca.	1. Streckspannung	1. Vicat Erweichungspunkt VST	1. Spezifischer Durchgangswiderstand	1. Lackieren und Bedrucken	ISO 1183	g/cm ³	5 MPA	6,8 MPA	9,2 MPA	10,5 MPA	5 MPA	0,554	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
2. Dichte	2. Dehnung bei Streckspannung	2. Vicat weichen Punkt VST	2. Oberflächeneiswiderstand	2. Kleben	ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
3. Schmelzindex MFR 190/2,16	3. Reißfestigkeit	3. Kristallinitätsbereich	3. Linearer Ausdehnungskoeffizient zw. 23 und 80 °C	3. Wasserabsorption	ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
4. Schmelzindex MFR 190/5	4. Reißdehnung	4. Wärmeleitfähigkeit	4. Wärmeleitfähigkeit bei 23 °C	4. Verhalten bei Feuerschutz	ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
5. Schmelzindex MFR 190/21,6	5. Zug-E-Modul	5. Kugelhärte D, 30 s Wert	5. Oberflächenwiderstand	5. Wärmeformbeständigkeit	ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
6. Schmelzindex MFR 230/5	6. Kugelhärte D, 15 s Wert	6. Shore-Härte D, 3 s Wert	6. Oberflächenwiderstand	6. Chemische Beständigkeit	ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
	7. Shore-Härte D, 15 s Wert	7. Shore-Härte D, 3 s Wert	7. Oberflächenwiderstand	7. Brandverhalten	ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
	8. Shore-Härte D, 15 s Wert	8. Shore-Härte D, 3 s Wert	8. Oberflächenwiderstand		ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
	9. Kerkhagelbarkeit	9. Kerkhagelbarkeit	9. Kerkhagelbarkeit		ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
	10. Kerkhagelbarkeit (mit 15° scharfer bedingter Spitze)	10. Kerkhagelbarkeit (mit 15° scharfer bedingter Spitze)	10. Kerkhagelbarkeit (mit 15° scharfer bedingter Spitze)		ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
	11. Vorschlag nach dem Sand-Slurry-Verfahren	11. Vorschlag nach dem Sand-Slurry-Verfahren	11. Vorschlag nach dem Sand-Slurry-Verfahren		ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0,924
					ISO 527-2, 50 mm/min	g/cm ³	0,93	0,93	0,93	0,93	0,96	0,54	0,99	0,954	0,92	0,915	0

ANEXO 3
ADESIVO ARALDITE[®] 420 A/B
(VANTICO)



Adhesives and Tooling

Structural Adhesives

Aerospace Adhesives

Araldite® 420 A/B

Two component epoxy adhesive

Key properties

- Very high shear and peel strength
- Extremely tough and resilient
- Good moisture resistance
- Bonds a wide variety of materials including metal, wood, rubber, glass fibre reinforced composites and many plastics

Description

Araldite 420 A/B is a two component, room temperature curing paste adhesive of high strength and toughness.

It is suitable for a wide variety of metal, honeycomb and fibre reinforced composite bonding applications. It has very high shear strength even at temperatures up to 70°C and good peel strength.

Typical uses include:

- bonding inserts, ferrules, aluminium and composite edge members, joining strips, etc, in both metallic and non-metallic honeycomb sandwich structures.
- Fabrication of composite components using the cut and fold technique.

Typical product data

Property	Araldite 420 A	Araldite 420 B	Mixed adhesive	Test Method
Colour (visual)	yellow	blue	dark green	visual
Specific gravity	ca. 1.2	ca. 1.0	1.1 - 1.2	ASTM-D-792
Viscosity at 25°C (Pas)	100 - 300	0.6 - 1.4	35 - 45	ASTM-D-2196
Gel time (100 gm at 25°C)mins	-	-	60	ASTM-D-2471

Processing

Pretreatment

The strength and durability of a bonded joint are dependant on proper treatment of the surfaces to be bonded.

At the very least, joint surfaces should be cleaned with a good degreasing agent such as acetone, trichloroethylene or proprietary degreasing agent in order to remove all traces of oil, grease and dirt. Alcohol, gasoline (petrol) or paint thinners should never be used.

The strongest and most durable joints are obtained by either mechanically abrading or chemically etching ("pickling") the degreased surfaces. Abrading should be followed by a second degreasing treatment.

Mix ratio	Parts by weight	Parts by volume
Araldite 420 A	100	100
Araldite 420 B	40	50

Stir the two components thoroughly together until the two colours are completely blended, without any visible streaks. Automatic mixing / dispensing may be used.

Araldite 420 A/B is also supplied in cartridges incorporating mixers and can be applied as ready to use adhesive with the aid of the tool recommended by Huntsman Advanced Materials.

Usable life

Due to exothermic reaction between the two components the usable life depends to some extent on the quantity mixed and the shape of the container. Use of a shallow container will extend the usable life and as a rough guide:

for 50gm mix, usable life at 25°C is 2 hours

for 100gm mix, usable life at 25°C is 1 hour

Application of adhesive

The resin/hardener mix is applied directly or with a spatula to the pretreated and dry joint surfaces.

A layer of adhesive 0.05 to 0.10 mm thick will normally impart the greatest lap shear strength to the joint.

The joint components should be assembled and clamped as soon as the adhesive has been applied. An even contact pressure throughout the joint area will ensure optimum cure.

Curing

Once applied, Araldite 420 A/B will gel in 3 - 4 hours at 25°C and will be sufficiently cured after 5 hours to allow the bonded component to be handled. After 4 - 5 days the adhesive will obtain 90% of its full strength and achieve full strength after 1 to 2 weeks at room temperature.

Cure can be accelerated by heating. 4 hours at 50°C or 1 hour at 120°C will be sufficient to achieve full strength.

Shear properties can be improved, particularly at elevated temperatures, by post-curing for up to 24 hours at 70°C.

Lap shear strength after various cure times at 23°C

5 hours: 1 N/mm²

6 hours: 8 N/mm²

7 hours: 9 N/mm²

Typical cured properties

These figures are for guidance and do not constitute a specification.

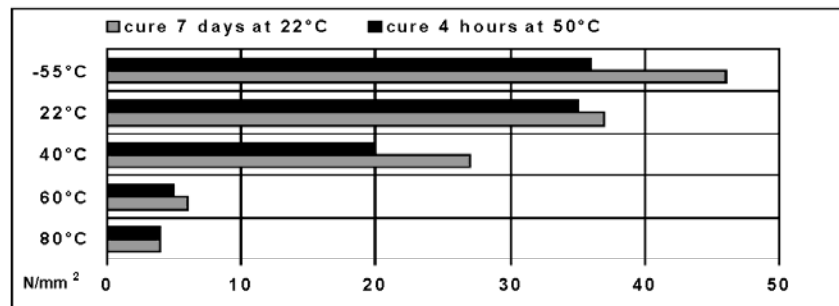
Bell peel 150 N/25mm (60°C peel using 2024-T3 clad aluminium adherends at 25°C).

Honeycomb bonding results (in accordance with MIL-A-25463)

Beam shear at 22°C: 12kN (core failure); Flatwise tensile at 22°C: 8.5 N/mm²

Metal: 2024 - T3; Core: 7.9 - ¼ - 40 5052

Variation of lap shear strength as a function of temperature



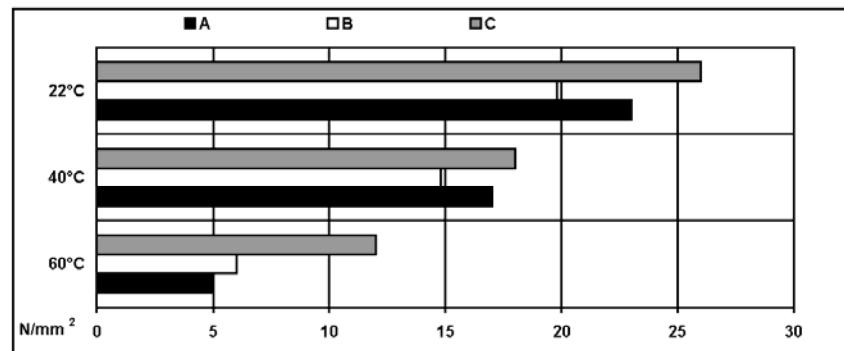
Lap shear strength: variation after exposure to 95% RH at 60°C

(cured 7 days at 23°C)

C = 30 days exposure

A = 90 days + drying for 16 hours at 60°

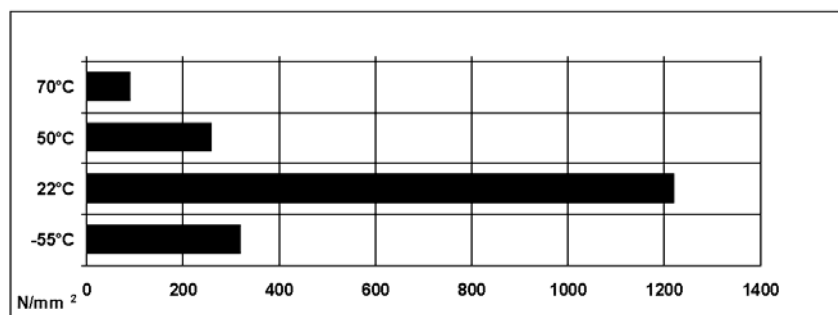
B = 90 days exposure



Honeycomb peel performance

(Cured 7 days at 23°C)

Tested in accordance with MIL-A-25463 using approx. 300g/m² of Araldite 420 per skin.



Effects of alternative cure schedules on lap shear strength performance (LSS)

Test	Results		Test methods
Cure cycle	Test temp (°C)	LSS (MPa)	
70°C for 1 hour 2 hours 6 hours 16 hours 24 hours	22	37	A.E.C.M.A. EN2243-1
	70	4	
	70	6	
	70	11	
	70	10	
	70	8	
120°C for 1 hour	22	43	A.E.C.M.A. EN2243-1
	50	29	
	70	10	

Storage

Araldite 420 A/B may be stored for up to 36 months at 2-40°C , provided that the components are stored in their original sealed containers. The expiry date is indicated on the label.

Handling precautions**Caution**

Huntsman Advanced Materials products are generally quite harmless to handle provided that certain precautions normally taken when handling chemicals are observed. The uncured materials must not, for instance, be allowed to come into contact with foodstuffs or food utensils, and measures should be taken to prevent the uncured materials from coming in contact with the skin, since people with particularly sensitive skin may be affected. The wearing of impervious rubber or plastic gloves will normally be necessary; likewise the use of eye protection. The skin should be thoroughly cleansed at the end of each working period by washing with soap and warm water. The use of solvents is to be avoided. Disposable paper - not cloth towels - should be used to dry the skin. Adequate ventilation of the working area is recommended. These precautions are described in greater detail in publication No. 24264/3/e Hygienic Precautions For Handling Plastics Products and in the Huntsman Advanced Materials Material Safety Data sheets for the individual products. These publications are available on request and should be referred to for fuller information.

Adhesives and Tooling

All recommendations for the use of our products, whether given by us in writing, verbally, or to be implied from the results of tests carried out by us, are based on the current state of our knowledge. Notwithstanding any such recommendations the Buyer shall remain responsible for satisfying himself that the products as supplied by us are suitable for his intended process or purpose. Since we cannot control the application, use or processing of the products, we cannot accept responsibility therefor. The Buyer shall ensure that the intended use of the products will not infringe any third party's intellectual property rights. We warrant that our products are free from defects in accordance with and subject to our general conditions of supply.

Vantico Limited
Duxford, Cambridge
England CB2 4QA

Tel: +44 (0) 1223 832121
Fax: +44 (0) 1223 493322
www.huntsman.com

© Vantico Ltd, 2000
® Araldite is a registered trademark of Vantico GmbH, Basel, Switzerland, trading as Huntsman Advanced Materials

ANEXO 4

ADESIVO 3M[®]-DP8005

3M

Scotch-Weld™

Structural Plastic Adhesive

DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

Technical Data

January, 2003

Product Description

3M™ Scotch-Weld™ Structural Plastic Adhesive DP-8005 is a two-part acrylic-based adhesive (10:1 ratio by volume) that can bond many low surface energy plastics, including many grades of polypropylene, polyethylene, and TPO's without special surface preparation.

Scotch-Weld DP-8005 can replace screws, rivets, plastic welding, and two-step processes which include chemical etchants, priming or surface treatments in many applications.

Features

- Ability to Bond Dissimilar Substrates
- Ability to Structurally Bond Polyolefins
- Room Temperature Cure
- Excellent Water and Humidity Resistance
- Very Good Chemical Resistance
- One Step Process - No Pre-Treatment of the Substrates Needed
- Solvent-free Adhesive System
- Convenient Hand-Held Applicator System
- Available in Bulk

Typical Uncured Physical Properties

Note: The following technical information and data should be considered representative or typical only and should not be used for specification purposes.

Product		Translucent	Black
Color	Base (B) Accelerator (A)	Amber White	Black White
Lbs./gal.	Base (B) Accelerator (A)	8-8.4 8.75-9.15	8-8.4 8.75-9.15
Viscosity (cPs.) ⁽¹⁾	Base (B) Accelerator (A)	17,000-30,000 35,000-55,000	15,000-30,000 35,000-55,000
Base Resin	Base (B) Accelerator (A)	Methacrylate Amine	Methacrylate Amine
Mix Ratio (B:A)	By Volume By Weight	10:1 9.16:1	10:1 9.16:1
Full Cure Time @ 73°F (23°C)		8-24 hrs.	
Time to Handling Strength (50 psi @ 73°F [23°C])		2-3 hrs.	
Work Life at 73°F (23°C)		2.5-3 min.	

(1) Viscosity obtained by Brookfield, DV-II, #7 Spindle, 20 rpm at 75°F (24°C).

The accelerator formula is common to both DP-8005 Natural and DP-8005 Black

Scotch-Weld™
Structural Plastic Adhesive
 DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

**Typical Cured
Physical Properties**

Note: The following technical information and data should be considered representative or typical only and should not be used for specification purposes.

3M™ Scotch-Weld™ Structural Plastic Adhesive DP-8005

	Translucent	Black
Color	Yellow	Black
Shore D Hardness (ASTM D-2240)	55	60
Tg onset (°C) ⁽²⁾	33	
Coefficient of Thermal Expansion (ppm/°C) ⁽²⁾	125	
	170	
Mechanical Properties ⁽³⁾		
Strain at Peak Load	5.3%	4.5%
Stress at Peak Load (psi)	1889	1692
Modulus at 1% Strain (psi)	85,669	58,782

(2) Tg and CTE determined by TMA -40°F to 249°F (-40°C to 120°C) at 10°F (5°C)/min. (after 2 heat cycles).

(3) Mechanical properties obtained using a Sintech 5GL Mechanical Tester. Approximate dimensions of the test specimen was 1.5" x 0.5" x 0.3". Elongation was determined by crosshead displacement. The crosshead velocity was 0.5"/min.

**Typical Adhesive
Performance
Characteristics**

Note: The following technical information and data should be considered representative or typical only and should not be used for specification purposes.

Overlap Shear (OLS) Strength in psi⁽⁴⁾

Substrate	Temp	Translucent	Black
HDPE	75°F (24°C)	1000 SY	998 SY
PP	75°F (24°C)	1040 SF	1066 SY
UHMW PE	75°F (24°C)	770 SY	757 SY
LDPE	75°F (24°C)	330 SY	350 SY
ABS	75°F (24°C)	970 SF	1575 SF
Polycarbonate	75°F (24°C)	850 SF	1102 AF
PMMA	75°F (24°C)	810 SF	1093 SF
Rigid PVC	75°F (24°C)	1540 SF	1770 SF
HIPS	75°F (24°C)	550 SY	483 SY
G-FRP	75°F (24°C)	2370 CF	2514 CF
HDPE/HDG	75°F (24°C)	985 SY (HDPE)	865 MM
HDPE/Galvanealed	75°F (24°C)	970 SY (HDPE)	1043 SY (HDPE)
HDPE/CRS	75°F (24°C)	970 SY (HDPE)	1028 MM
Oily HDG	75°F (24°C)	2150 CF	1223 MM

SY = Substrate Yield
 SF = Substrate Failure/Break
 CF = Cohesive Failure
 MM = Mixed

(4) Overlap Shear Test Method: overlap shear test for adhesion determined in accordance to ASTM D1002, sample dimensions were 1" x 4" x 1/8", with a 1/2 square inch of area of overlap, bonded to themselves unless otherwise noted, allowed to cure for at least 16 hours at 75°F (24°C) before testing. Data were collected using a Sintech 5GL Mechanical Tester with a 2000# or 5000# load cell. Test rate was 0.5"/minute. Strength determined at 73°F (23°C) unless otherwise noted.

Scotch-Weld™
Structural Plastic Adhesive
 DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

**Typical Adhesive
 Performance
 Characteristics
 (continued)**

Note: The following technical information and data should be considered representative or typical only and should not be used for specification purposes.

T-Peel Bond Strength in pli⁽⁵⁾
3M™ Scotch-Weld™ Structural Plastic Adhesive DP-8005

Substrate	Temp	Translucent	Black
HDPE	75°F (24°C)	10 C sh	9 C sh

C sh - Cohesive but shocky

(5) Peel tests on 0.02" HDPE, 0.017" bondline thickness, 8" x 1" in T-peel mode at a rate of 2.0"/min.

**OLS Bond Strengths (psi) on HDPE After
 Environmental and Chemical Exposure Test⁽⁶⁾**

Condition	Time	Temp	Translucent	Black
Control	14 days	75°F (24°C)	980 SY	1001 SY
160°F/100% RH	14 days	160°F (71°C)	810 SY	918 CF
160°F Water Soak	14 days	160°F (71°C)	978 CF	1007 CF/SY
10% NaOH	14 days	75°F (24°C)	960 SY	1028 SY
16% HC1	14 days	75°F (24°C)	970 SY	1016 SY
20% Bleach	14 days	75°F (24°C)	980 SY	1018 SY
IPA	14 days	75°F (24°C)	940 SY	994 CF/SY
Antifreeze	14 days	75°F (24°C)	960 SY	1024 SY
Gasoline	14 days	75°F (24°C)	150 CF	320 CF
Diesel Fuel	14 days	75°F (24°C)	840 CF	878 SY
Toluene	14 days	75°F (24°C)	14 CF	23 CF

SY = Substrate Yield
 CF = Cohesive Failure
 CF/SY = Substrate elongated
 before bond failed cohesively.

(6) Environmental tests were conducted by immersing bonded coupons of HDPE and subsequent testing in accordance with footnote 4.

OLS Bond Strengths at Elevated Temperatures⁽⁷⁾

Test Temperature	Translucent HDPE	Black HDPE	Translucent G-FRP	Black G-FRP
-20°F (-29°C)	624 ± 45 CF	765 ± 68 CF	849 ± 64 MM	756 ± 88 AF
73°F (23°C)	932 ± 12 SY	966 ± 19 SY	2065 ± 153 CF	2468 ± 60 CF
120°F (49°C)	594 ± 8 CF	555 ± 25 CF	1204 ± 153 CF	1104 ± 104 CF
150°F (66°C)	378 ± 12 CF	358 ± 15 CF	565 ± 44 CF	617 ± 84 CF
180°F (82°C)	236 ± 15	235 ± 14 CF	343 ± 56 CF	439 ± 40 CF

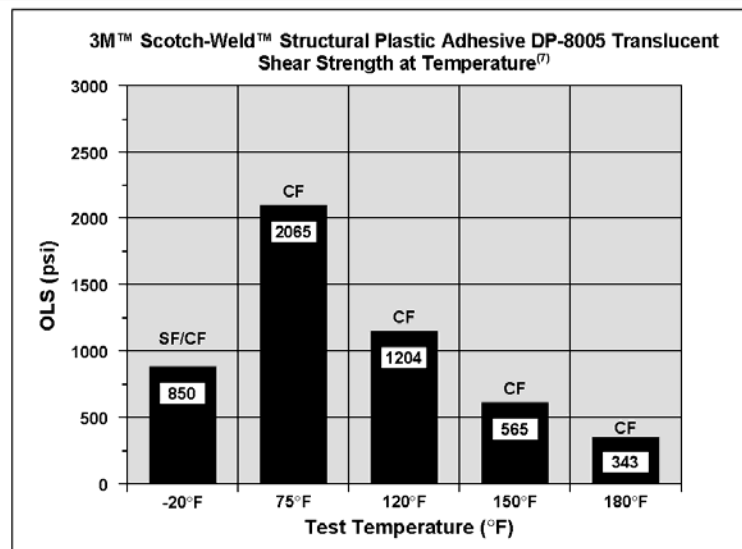
OLS bond strength expressed in psi.

SY = Substrate Yield
 CF = Cohesive Failure
 MM = Mixed Mode
 AF = Adhesive Failure

(7) Temperature resistance tests were conducted at specified temperature in accordance with footnote 4.

Scotch-Weld™
Structural Plastic Adhesive
 DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

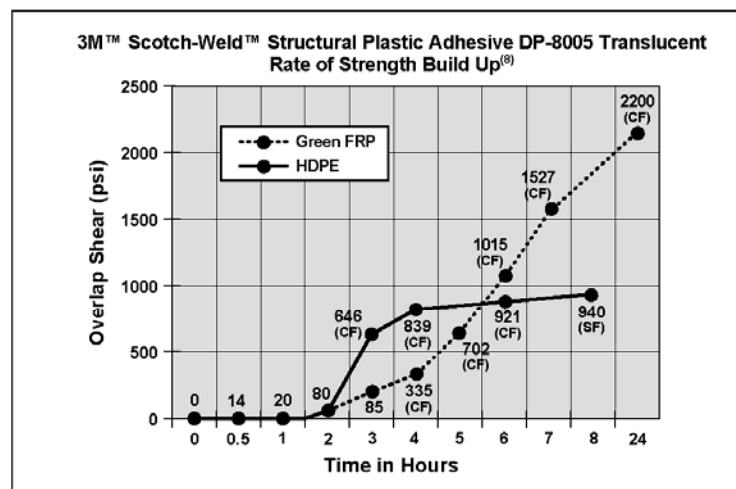
Figure 1
 BSI 118505-9



SF = Substrate Failure
 CF = Cohesive Failure

(7) Temperature resistance tests were conducted at specified temperature in accordance with footnote 4.

Figure 2
 BSI 118505-52



(8) Rate of strength testing done using overlap shear test described in footnote 4.

Scotch-Weld™ Structural Plastic Adhesive

DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

Suggested Substrates

Note: The following suggestions are based on laboratory tests on typical grades of the listed substrates. Because of the many combinations of process aids and additives that are used with plastic substrates, the user is responsible for determining whether 3M™ Scotch-Weld™ Structural Plastic Adhesive DP-8005 is appropriate for a given application.

Potential Primary Surfaces	Polypropylene (PP) Polyethylene (PE) (HDPE) (LDPE)	
Potential Secondary Surfaces	Fiber Reinforced Plastic (FRP) Polycarbonate (PC) Wood Aluminum Glass Thermoplastic Elastomers (TPE)	Rigid PVC ABS Acrylic (PMMA) Polystyrene Concrete
Not Recommended Surfaces Inconsistent results have been exhibited with substrates that contain oils and anti-stats.	PTFE (Teflon®) Silicone Surfaces Mold-release Agents Polyimide Nylons	

Handling/Curing Information

Directions for Use:

Important: Use only the specified 3M™ EPX™ Plus Applicator system or appropriate meter mix equipment to ensure the proper 10:1 mix ratio and mix. Hand mixing is not recommended, and may result in unpredictable results.

- 1) Apply adhesive to clean, dry substrates, which are free of loose paint, oxide films, oils, dust, mold release agents and all other surface contaminants. See the Surface Preparation section for specific substrate preparation methods:

35 ml cartridge:

Place duo-pak cartridge in EPX applicator. Remove cap. Remove rubber plug. Dispense and discard a small amount of adhesive to assure even ratio and free flow. Clear orifice if necessary. Use only orange 10:1 mixing nozzle by: 1) aligning nozzle notch with cartridge recess, and 2) twisting into place. Dispense and discard a small amount of adhesive through nozzle until the adhesive is mixed.

250 ml cartridge:

While holding duo-pak cartridge in an upright position, remove and discard the insert from the cartridge by unscrewing plastic nut and removing metal washer. Place cartridge in a 10:1, 250 ml EPX applicator.

Clean orifice if clogged; dispense and discard a small amount of adhesive to even pistons. Attach orange 10:1 EPX mixing nozzle by:

- A) sliding the nozzle over the cartridge orifice until the nozzle notch **aligns** and **seats** against the tab on the neck of the cartridge and;
- B) screwing the plastic nut back onto the cartridge to secure the nozzle. Dispense and discard a small amount of adhesive until the adhesive has a milky white appearance. If adhesive is clear, check the small orifice for debris.

Meter-Mix Equipment

Follow manufacturer's precautions, directions for use, and recommendations.

Scotch-Weld™**Structural Plastic Adhesive**

DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

**Handling/Curing
Information (continued)**

2) After the adhesive is applied, substrates must be mated within the worklife of the adhesive, 2-2.5 minutes for one-sided applications. Adhesive thickness less than .005" will yield unpredictable results. The joint design of the substrates should facilitate a .005" to .008" adhesive thickness at the bondline. Adhesive contains .008" micropheres for this purpose.

3) The bonded surfaces should be fixtured, or clamped, for at least 2 hours. The clamping pressure should be sufficient to keep the surfaces in contact during cure (typically 4-8 psi). Plastic parts can be designed to be self-fixturing, negating the need for external fixturing.

Note: Heating the bondline to 150-175°F (66-80°C) for 30 minutes will speed curing. (The parts should be dwelled for a minimum of 10 minutes at room temperature prior to heating.)

4) Cured adhesive appearance: the adhesive will yellow with time; a rippling effect in the adhesive as it cures is normal and indicates that the adhesive is mixed properly and curing normally.

Approximate Coverage – By Size of Container [Figures do not include nozzle waste]

Bead Size	Linear ft per 35 ml	Linear ft per 250 ml	Linear ft per mixed gallon
1/2"	1.8	12.9	196
3/8"	3	23	350
1/4"	7	51.8	785
1/8"	28.9	206.7	3,130
1/16"	114.8	820	12,240

Coverage in square feet – (.008" bond line) [Figures do not include nozzle waste]

Square ft per 35 ml	Square ft per 250 ml	Square ft per mixed gallon
2	13	200

Scotch-Weld™
Structural Plastic Adhesive
 DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

Surface Preparation

3M™ Scotch-Weld™ Structural Plastic Adhesive DP-8005 can bond polypropylene, polyethylene and other thermoplastic polyolefins without special surface preparation. However, all substrates should be clean, dry and free of paint, oxide films, oils, dust, mold release agents and other surface contaminants. The amount of surface preparation directly depends on the bond strength and environmental resistance desired by the user.

The following cleaning methods are suggested for common surfaces.

Steel and Aluminum

- 1) Wipe free of dust with oil-free solvent such as acetone or isopropyl alcohol.
- 2) Sandblast or abrade using clean fine grit abrasives (180 grit or finer).
- 3) Wipe again with solvent to remove loose particles.
- 4) If a primer is used, it should be applied within 4 hours after surface preparation. If 3M™ Scotch-Weld™ Structural Adhesive Primer 1945 B/A is used, apply a thin coating (.0005") on the metal surfaces to be bonded, air dry at 75°F (24°C) for 1 hr, then cure for 30 minutes at 180°F (82°C), 5 minutes at 250°F (122°C) or 3 hours at 75°F (24°C).

Note: Aluminum may also be acid etched. Follow the manufacturer's precautions and directions for this procedure.

Plastic/Rubber

- 1) Wipe with isopropyl alcohol.*
- 2) Abrade using fine grit abrasives (180 grit or finer).
- 3) Remove residue by wiping again with isopropyl alcohol.*

Glass

- 1) Solvent wipe surface using acetone.*

***Note:** When using solvents, be sure to extinguish all ignition sources and follow the manufacturer's precautions and directions for use.

Scotch-Weld™
Structural Plastic Adhesive
 DP-8005 Translucent • DP-8005 Black

Storage	For maximum shelf life, store duo-pak cartridges and bulk containers at 40°F (4°C) or below.
Shelf Life	When stored at the recommended temperatures in the original unopened containers, this product has a shelf life of six months from date of shipment.
Precautionary Information	Refer to Product Label and Material Safety Data Sheet for health and safety information before using this product. For additional health and safety information, call 1-800-364-3577 or (651) 737-6501.
For Additional Information	To request additional product information or to arrange for sales assistance, call toll free 1-800-362-3550 or visit www.3M.com/adhesives . Address correspondence to: 3M Industrial Adhesives and Tapes Division, Building 21-1W-10, 900 Bush Avenue, St. Paul, MN 55106. Our fax number is 651-733-9175. In Canada, phone: 1-800-364-3577. In Puerto Rico, phone: 1-787-750-3000. In Mexico, phone: 52-70-04-00.
Important Notice	3M MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. User is responsible for determining whether the 3M product is fit for a particular purpose and suitable for user's method of application. Please remember that many factors can affect the use and performance of a 3M product in a particular application. The materials to be bonded with the product, the surface preparation of those materials, the product selected for use, the conditions in which the product is used, and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform are among the many factors that can affect the use and performance of a 3M product. Given the variety of factors that can affect the use and performance of a 3M product, some of which are uniquely within the user's knowledge and control, it is essential that the user evaluate the 3M product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application.
Limitation of Remedies and Liability	If the 3M product is proved to be defective, THE EXCLUSIVE REMEDY, AT 3M'S OPTION, SHALL BE TO REFUND THE PURCHASE PRICE OF OR TO REPAIR OR REPLACE THE DEFECTIVE 3M PRODUCT. 3M shall not otherwise be liable for loss or damages, whether direct, indirect, special, incidental, or consequential, regardless of the legal theory asserted, including, but not limited to, contract, negligence, warranty, or strict liability.



This Industrial Adhesives and Tapes Division product was manufactured under a 3M quality system registered to ISO 9002 standards.



Industrial Business
Industrial Adhesives and Tapes Division
 3M Center, Building 21-1W-10, 900 Bush Avenue
 St. Paul, MN 55106



Recycled Paper
40% pre-consumer
10% post-consumer

Teflon is a registered trademark of
 E. I. DuPont de Nemours Co.
 Printed in U.S.A.
 ©3M 2003 78-6900-9926-8 (1/03)

ANEXO 5

ADESIVO LOCTITE[®] 3030

Technical Data Sheet

LOCTITE®

LOCTITE® 3030™

April 2005

PRODUCT DESCRIPTION

LOCTITE® 3030™ provides the following product characteristics:

Technology	Acrylic
Chemical Type	Acrylic
Appearance (Part A)	Clear yellow liquid ^{LMS}
Appearance (Part B)	Transparent yellow liquid with visible glass beads ^{LMS}
Components	Two component - requires mixing
Viscosity	Medium, thixotropic
Cure	Two part acrylic
Mix Ratio, by volume	10 : 1
Part A: Part B	
Application	Bonding
Specific Benefit	Fast curing

LOCTITE® 3030™ is designed primarily to bond to many low energy substrates such as low and high density polyethylene and polypropylene but can be used as a general purpose adhesive on many other substrates as well. The product contains 0.25mm glass beads for bondline thickness control. The thixotropic nature of LOCTITE® 3030™ reduces the migration of liquid product after application to the substrate.

TYPICAL PROPERTIES OF UNCURED MATERIAL

Part A Properties:

Specific Gravity @ 25 °C	1.08
Flash Point - See MSDS	
Viscosity, Cone & Plate, mPa·s (cP):	
Cone CP50-2 @ shear rate 3,000 s ⁻¹	32 to 80 ^{LMS}

Part B Properties:

Specific Gravity @ 25 °C	1.08
Flash Point - See MSDS	
Viscosity, Brookfield - RVT - Small Sample, 25 °C, mPa·s (cP):	
Spindle 16, speed 2.5 rpm	11,000 to 29,000 ^{LMS}
Spindle 16, speed 20 rpm	2,000 to 11,000 ^{LMS}

TYPICAL CURING PERFORMANCE

This product cures rapidly when the components are dispensed through a Loctite® branded static mixer at room temperature.

Fixture Time

Fixture Time is defined as the time to develop a shear strength of 0.1 N/mm².

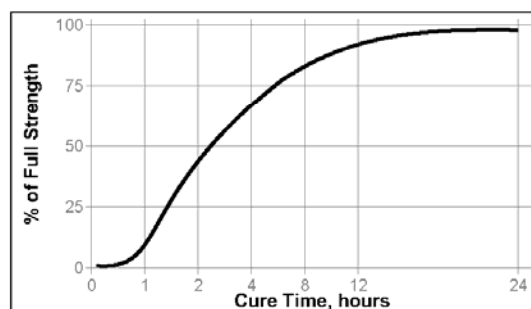
Fixture Time, mixed, minutes:	
Steel	10

Open Time

Open Time, mixed, minutes	3
---------------------------	---

Strength vs. Time

The graph below shows the bond strength developed with time with a 0.25mm gap and tested according to ISO 13445.



TYPICAL PROPERTIES OF CURED MATERIAL

Physical Properties:

Elongation, at break, ISO 527, %	76
Tensile Strength, at break, ISO 527	N/mm ² 6.3 (psi) (915)
Tensile Modulus, ISO 527	N/mm ² 43.4 (psi) (6,300)

TYPICAL PERFORMANCE OF CURED MATERIAL

Adhesive Properties

Cured for 24 hours @ 22 °C

Block Shear Strength, ISO 13445:

Polypropylene	N/mm ² 13.6 (psi) (1,970)
LDPE	N/mm ² *4.3 (psi) (*630)
HDPE	N/mm ² 13.7 (psi) (1,980)
ABS	N/mm ² 15.4 (psi) (2,230)
PVC	N/mm ² 7.9 (psi) (1,150)
Polycarbonate	N/mm ² 7.3 (psi) (1,060)
Valox®	N/mm ² 9.3 (psi) (1,350)
Epoxyglass	N/mm ² 11.3 (psi) (1,640)
Acetal	N/mm ² 1.4 (psi) (200)

* substrate failure

Lap Shear Strength, ISO 4587:

Steel	N/mm ² 4.8 (psi) (700)
Aluminum	N/mm ² 4.9 (psi) (710)
Stainless steel	N/mm ² 4.5 (psi) (650)

TDS LOCTITE® 3030™, April 2005

Nylon	N/mm ²	1.2
	(psi)	(170)
EPDM	N/mm ²	0.15
	(psi)	(20)
SBR	N/mm ²	0.55
	(psi)	(80)
"T" Peel Strength, ISO 11339:		
Aluminum	N/mm	0.55
	(lb/in)	(3)
Impact Strength, ASTM D 950, kJ/m ² :		
Steel		6

TYPICAL ENVIRONMENTAL RESISTANCE

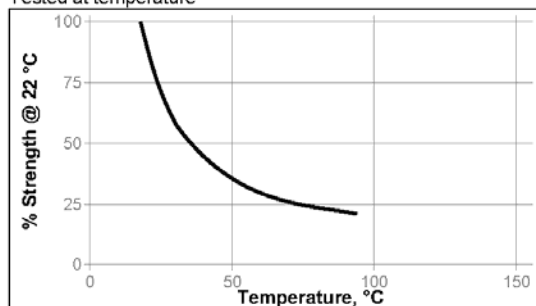
Cured for 24 hours @ 22 °C

Block Shear Strength, ISO 13445:

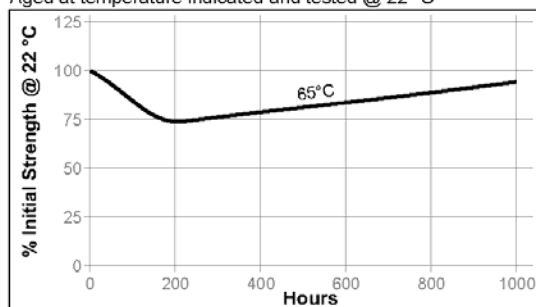
Polypropylene

Hot Strength

Tested at temperature

**Heat Aging**

Aged at temperature indicated and tested @ 22 °C

**Chemical/Solvent Resistance**

Aged under conditions indicated and tested @ 22 °C.

Environment	°C	% of initial strength	
		500 h	1000 h
Humidity, 100% RH	49	75	75
Salt fog, 95% RH	35	80	105
Water immersion	65	60	80
Unleaded gasoline	25	75	20

GENERAL INFORMATION

This product is not recommended for use in pure oxygen and/or oxygen rich systems and should not be selected as a sealant for chlorine or other strong oxidizing materials.

For safe handling information on this product, consult the Material Safety Data Sheet (MSDS).

Directions for use

1. For best performance bond surfaces should be clean and free from grease.
2. place cartridge in Loctite® applicator with plunger.
3. Actuate gun to ensure that both adhesive and activator are free flowing.
4. Attach Loctite® static mix nozzle.
5. Discard a small amount of mixed adhesive from mix nozzle prior to dispensing product on actual parts.

Clean-up

1. Uncured material may be cleaned from dispenser components and surfaces with a variety of solvents; including Loctite® 7360™, Loctite® Equipment Flushing Solvent™, IPA, acetone, MEK, methylene chloride, etc. .
2. Always wash and dry thoroughly prior to re-use of dispenser components.
3. Removal of material that has been mixed should be done quickly as polymerization occurs rapidly.
4. After use, the static mixer may be used in place of the cap.
5. When the product is reused, a new static mixer must be used.
6. Contact your equipment supplier to ensure that any solvents used are compatible with individual components.

Loctite Material Specification^{IMS}

LMS dated March 25, 2003 (Part A) and LMS dated May 16, 2003 (Part B). Test reports for each batch are available for the indicated properties. LMS test reports include selected QC test parameters considered appropriate to specifications for customer use. Additionally, comprehensive controls are in place to assure product quality and consistency. Special customer specification requirements may be coordinated through Henkel Loctite Quality.

Storage

Store product in the unopened container in a dry location. Material removed from containers may be contaminated during use. Do not return liquid to original container. Storage information may be indicated on the product container labeling.

Optimal Storage: 8 °C to 21 °C. Storage below 8 °C or greater than 28 °C can adversely affect product properties. Henkel cannot assume responsibility for product which has been contaminated or stored under conditions other than those recommended. If additional information is required, please contact your local Technical Service Center or Customer Service Representative.

Henkel Loctite Americas
+860.571.5100

Henkel Loctite Europe
+49.89.9268.0

Henkel Loctite Asia Pacific
+81.45.758.1810

For the most direct access to local sales and technical support visit: www.loctite.com

TDS LOCTITE® 3030™, April 2005

Conversions

$(^{\circ}\text{C} \times 1.8) + 32 = ^{\circ}\text{F}$
 $\text{kV/mm} \times 25.4 = \text{V/mil}$
 $\text{mm} / 25.4 = \text{inches}$
 $\text{N} \times 0.225 = \text{lb}$
 $\text{N/mm} \times 5.71 = \text{lb/in}$
 $\text{N/mm}^2 \times 145 = \text{psi}$
 $\text{MPa} \times 145 = \text{psi}$
 $\text{N}\cdot\text{m} \times 8.851 = \text{lb}\cdot\text{in}$
 $\text{N}\cdot\text{m} \times 0.738 = \text{lb}\cdot\text{ft}$
 $\text{N}\cdot\text{mm} \times 0.142 = \text{oz}\cdot\text{in}$
 $\text{mPa}\cdot\text{s} = \text{cP}$

Note

The data contained herein are furnished for information only and are believed to be reliable. We cannot assume responsibility for the results obtained by others over whose methods we have no control. It is the user's responsibility to determine suitability for the user's purpose of any production methods mentioned herein and to adopt such precautions as may be advisable for the protection of property and of persons against any hazards that may be involved in the handling and use thereof. In light of the foregoing, **Henkel Corporation specifically disclaims all warranties expressed or implied, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, arising from sale or use of Henkel Corporation's products. Henkel Corporation specifically disclaims any liability for consequential or incidental damages of any kind, including lost profits.** The discussion herein of various processes or compositions is not to be interpreted as representation that they are free from domination of patents owned by others or as a license under any Henkel Corporation patents that may cover such processes or compositions. We recommend that each prospective user test his proposed application before repetitive use, using this data as a guide. This product may be covered by one or more United States or foreign patents or patent applications.

Trademark usage

Except as otherwise noted, all trademarks in this document are trademarks of Henkel Corporation in the U.S. and elsewhere. ® denotes a trademark registered in the U.S. Patent and Trademark Office.

Valox® is a trademark of GE Plastics

Reference 2.1

Henkel Loctite Americas
+860.571.5100



Henkel Loctite Europe
+49.89.9268.0

Henkel Loctite Asia Pacific
+81.45.758.1810

For the most direct access to local sales and technical support visit: www.loctite.com

ANEXO 6

ADESIVO CEYS®

Ref.5335504110

Plásticos Difíceis

Cola para POLIETILENO / POLIPROPILENO / TEFLON

Plásticos Difíceis Ceys é uma cola instantânea que, graças à imprimação que a acompanha, é especialmente indicada para colar os plásticos mais difíceis: **polietileno, polipropileno e Teflon®**. Indicado para colar todos os tipos de plásticos rígidos e semi-rígidos (PVC, metacrilato, poliestireno, poliéster, ABS, SAN, etc).


Plásticos Difíceis Ceys é uma cola **transparente, muito resistente** e de aplicação muito fácil. Ideal para trabalhos rápidos.

MODO DE USAR


- LIMPAR** e secar bem as superfícies a unir.
- Desenroscar o frasco da **imprimação** mantendo-o na posição vertical e **APLICAR** o produto com o pincel, cobrindo por completo as superfícies a unir. Deixar evaporar 5-7 segundos e fechar bem o frasco.
- Manter o tubo de **Plásticos Difíceis Ceys** em posição vertical, desenroscar a cânula de plástico e extrair a anilha preta. Enroscar de novo a cânula e destapar o tubo para **APLICAR** uma pequena quantidade de cola numa das superfícies a unir.
- UNIR** as peças entre si, evitando qualquer contacto com os dedos e premindo durante uns segundos.
- LIMPAR** o excesso de cola com **Descola Tudo Ceys**.

CONSELHOS CEYS


- ▶ Aplicar uma pequena quantidade de cola para aumentar a sua eficácia e rapidez de união.
- ▶ Sendo muito fácil de aplicar, convém fazê-lo cuidadosamente pois cola a pele e os olhos em poucos segundos.
- ▶ Conservar o tubo em posição vertical e em lugar fresco e seco. O produto tem uma vida limitada; a sua conservação no frigorífico (5-10°C) aumenta-a consideravelmente.



F
FACILMENTE
INFLAMÁVEL



Xi
IRRITANTE




N
PERIGOSO PARA
O AMBIENTE

Facilmente inflamável. Irritante para a pele. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores. Muito tóxico para os organismos aquáticos, pode causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. Em caso de ingestão, consultar imediatamente o médico e mostrar-lhe a embalagem ou o rótulo. Não deitar os resíduos no esgoto. Eliminar este produto e o seu recipiente, enviando-os para local autorizado para a recolha de resíduos perigosos o especiais. **Manter fora do alcance das crianças.**

Ceys, S.A.
Av. Carrilet, 293-299
08907 L'Hospitalet LI.
(Barcelona) Espanha
www.mundoceys.com

Distribuído por:
Marca-Ceys Portugal
(Produtos de Grande Consumo), S.A.
Rua Dr. Joaquim Morais Júnior, 104
Zona Industrial de Serzedo. 4410-066 Serzedo
Tel.: 227536710 - Fax: 227536719

CONT. LÍQ. 3g+4ml



8 411519 190410

ANEXO 7

DESMOLDANTE LOCTITE

FREKOTE® 770-NC

LOCTITE

1001 Trout Brook Crossing
Rocky Hill, CT 06067-3910
Telephone: (860) 571-5100
FAX: (860) 571-5465

Product Description Sheet

FREKOTE® 770-NC
Mold Release Agent
Industrial Products, October 2003

Description

Loctite® Frekote® 770-NC is a low odor, fast evaporating version of Frekote 700-NC. Frekote 770-NC offers excellent release for various molding applications and can be used as a direct replacement for Frekote 700-NC. Frekote 770-NC can be used for the release of epoxies, polyester resins, vinyl ester resins, thermoplastics, adhesives, and rotationally molded plastics. Frekote 770-NC is particularly well suited for tougher to release processes such as filament winding and non gel coated polyester and fiberglass molding.

Features

Versatile - releases most resins
No contaminating transfer
High gloss and high slip
Room temperature cure
No mold build-up
Low odor

Physical Properties

Appearance	Clear liquid
Odor	Hydrocarbon
Solvents	Aliphatic Hydrocarbon
Specific Gravity	0.720 +/- .015
Shelf Life	One year from date of manufacture
Special Cautions	Moisture sensitive, keep container tightly closed when not in use.
Cured thermal stability	400°C (750°F)
Application Temp	3°C - 60°C (55°F -140°F)

Mold Preparation

The mold surface must be clean and free of any release agent or other contaminants for Frekote 770-NC to be completely effective. Remove any contaminants with Frekote PMC or another suitable cleaning solvent. Light industrial abrasives can be used to remove heavy resin build up.

New Molds

Full curing of new molds is advisable to ensure the best bonding of the Frekote to the mold surface. New fiberglass and epoxy molds should be cured per manufacturer's instructions before starting full scale production.

Note For porous or repaired molds, a Frekote Sealer should be used - technical data is available. Consult with your Frekote Representative for assistance.

Application *Consult MSDS prior to use*

Frekote 770-NC can be applied to mold surfaces at room temperature up to 60°C (140°F) by spraying, brushing or wiping with a clean lint-free, cloth. When spraying, ensure a dry air source is used or use an airless spray system. If possible, warm the mold prior to applying Frekote 770-NC to approximately 50°C (120°F) to drive off any moisture entrapped on the mold surface.

1. Only a thin wet film is required. Wipe or spray on a smooth, thin, continuous, wet film. Avoid wiping or spraying over the same area that was just coated until the solvent has evaporated. If spraying, hold nozzle 8-10 inches (from mold surface). It is suggested that small areas be coated working progressively from one side of the mold to the other.
2. Initially, apply 2 - 3 base coats, allowing 5-10 minutes after each application for complete solvent evaporation.
3. Wait 5-10 minutes after the final coat for curing of the polymer resin prior to molding. The film should be dry and not feel tacky.
3. Aerosols may sometimes leave a matte surface finish. To enhance gloss, use a cotton cloth to gently buff up dry film, if required.
4. Performance is enhanced by re-coating once, after the first few initial pulls. Maximum releases will be obtained as the mold surface becomes conditioned to Frekote 770-NC.
5. When any release difficulty is experienced, the area in question can be "touched-up" by re-coating the entire mold surface or just those areas where release difficulty is occurring. For temperatures up to 60°C (140°F), use Frekote 770-NC and cure as per instructions above. For mold temperatures above 60°C (140°F), Frekote HMT-2 is recommended.

Note Touch-up coats applied at regular intervals before the base film breaks down will extend the number of releases obtainable and reduce possible resin attack/build-up.

Precaution Users of closed mold systems (i.e. rotomolding) must be certain that solvent evaporation is complete and that all solvent vapors have been ventilated from the mold cavity prior to closing the mold. An oil-free compressed air source can be used to assist in evaporation of solvents and ventilation of the mold cavity.

Flammability/Storage

Frekote 770-NC contains flammable solvents. The product should always be used in well ventilated areas. Store in a cool, dry place. Consult MSDS for complete details.

NOT FOR PRODUCT SPECIFICATIONS
THE TECHNICAL DATA CONTAINED HEREIN ARE INTENDED AS REFERENCE ONLY.
PLEASE CONTACT LOCTITE CORPORATION QUALITY DEPARTMENT FOR ASSISTANCE AND RECOMMENDATIONS ON SPECIFICATIONS FOR THIS PRODUCT.
ROCKY HILL, CT FAX: +1 (860)-571-5473 DUBLIN, IRELAND FAX: +353-(1)-451-9959

Loctite and Frekote are Registered Trademarks of Loctite Corporation U.S.A.

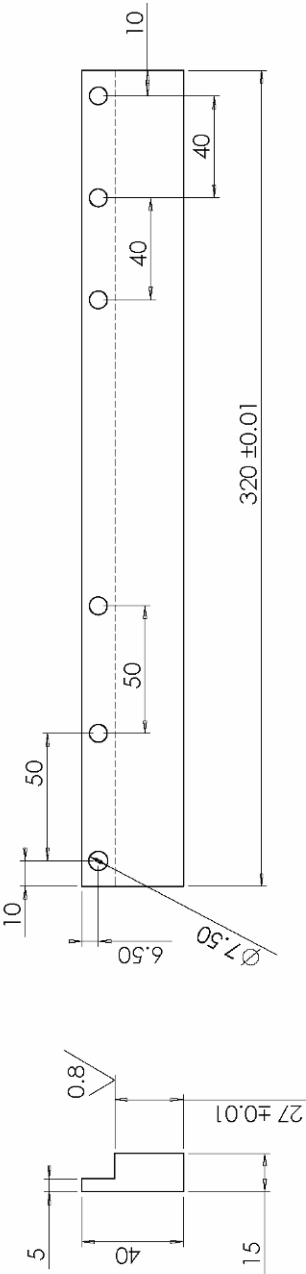
Frekote® 770-NC, October 2003**Note**

The data contained herein are furnished for information only and are believed to be reliable. We cannot assume responsibility for the results obtained by others over whose methods we have no control. It is the user's responsibility to determine suitability for the user's purpose of any production methods mentioned herein and to adopt such precautions as may be advisable for the protection of property and of persons against any hazards that may be involved in the handling and use thereof. In light of the foregoing, **Loctite Corporation specifically disclaims all warranties expressed or implied, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, arising from sale or use of Loctite Corporation's products. Loctite Corporation specifically disclaims any liability for consequential or incidental damages of any kind, including lost profits.** The discussion herein of various processes or compositions is not to be interpreted as representation that they are free from domination of patents owned by others or as a license under any Loctite Corporation patents that may cover such processes or compositions. We recommend that each prospective user test his proposed application before repetitive use, using this data as a guide. This product may be covered by one or more, United States, or foreign patents or patent applications.

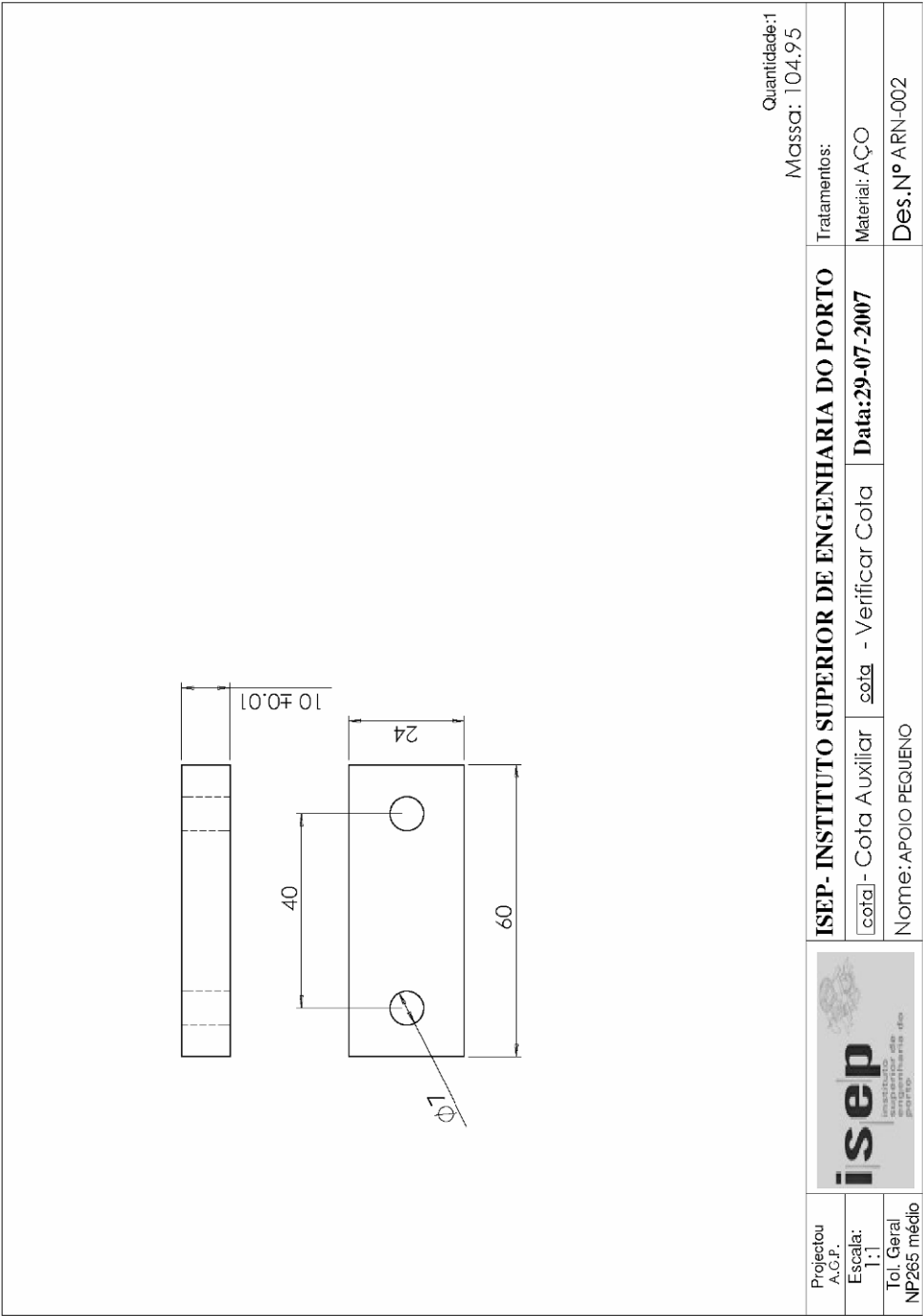
ANEXO 8

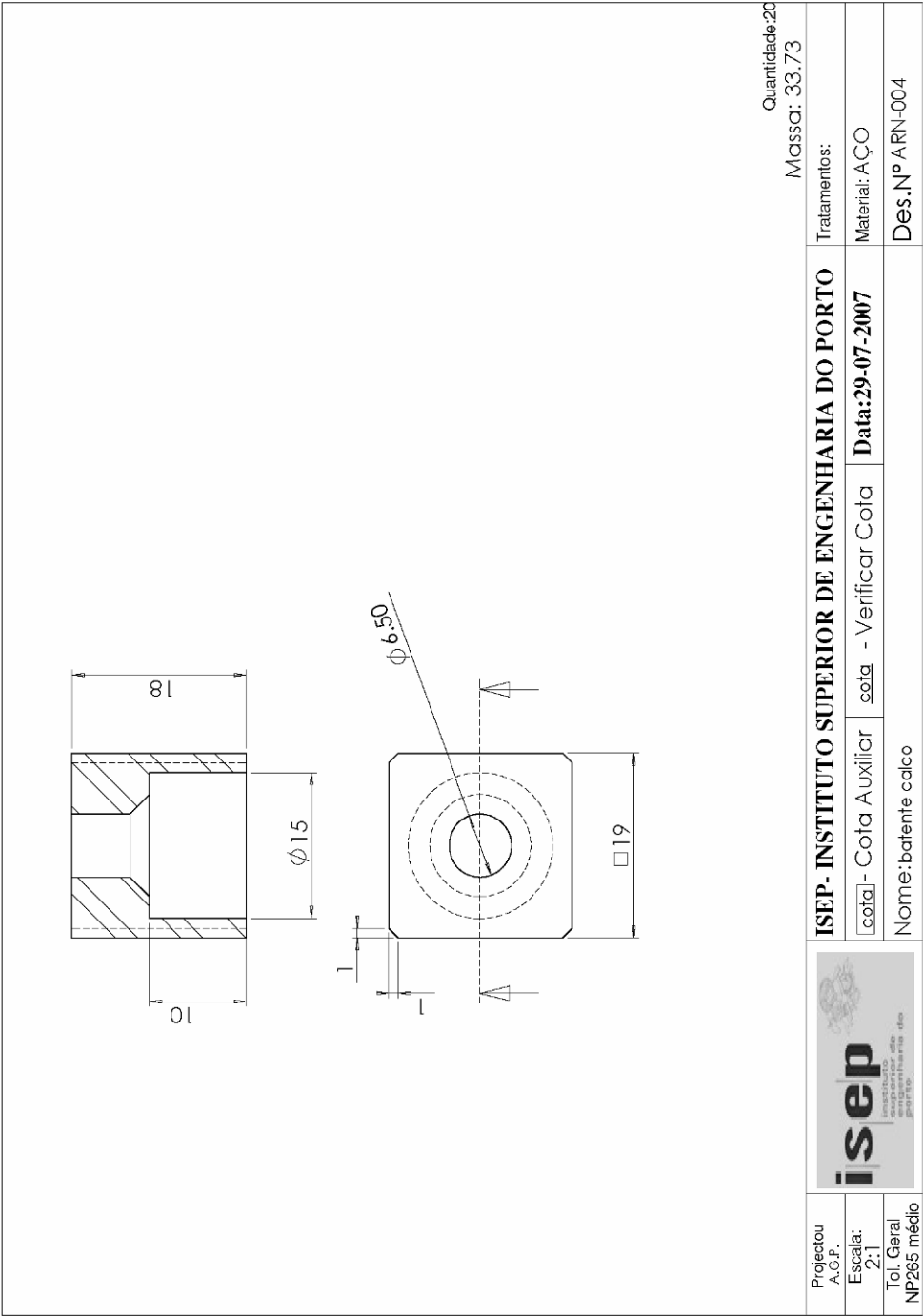
FERRAMENTA: JUNTAS DE SOBREPOSIÇÃO SIMPLES

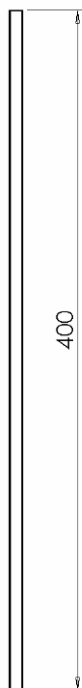
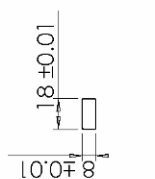
Pos.	Quant.	NOME	Des. Nº	MATERIAL	DESCRIÇÃO	CÓDIGO
1	10	conjunto proteja	ARN-017	varios		
2	10	calço	ARN-009	AÇO TEMPERA		
3	1	chaveta	ARN-008	AÇO TEMPERA		
4	1	conjunto apoio total	ARN-001	VARIOS		
5	2	placa apoio	ARN-001	AÇO		
6	1	placa esquerda	ARN-007	AÇO		
7	1	placa direita	ARN-006	AÇO		
8	2	APÓIO GRANDE	ARN-003	AÇO		
9	2	APÓIO PEQUENO	ARN-002	AÇO		



Projectou A.O.P.		FABRICAR UMA ESQUERDA E UMA DIREITA		Quantidade:1 Massa: 1193.74	
Escala: 1:2		ISEP- INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO		Tratamentos:	
Tol. Geral NP265 médio		Nome:barra lateral		Material: AÇO	
		Des.Nº ARN-001		Data:29-07-2007	
		cota - Verificar Cota			







0.4

CORTAR ARESTAS

Quantidade:1
Massa: 459.20

Massa: 459.20

Projectou
A.G.P.Projecto
A.G.P.

Escala:
1:3

Escalad
1:3Tol. Geral
P265 médio

P265 médio

ISEP- INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

cota - Cota Auxiliar

cota - Verificar Cota

Data:29-07-2007

Material: AÇO "TEMPRA"

Material: AÇO "TEMPRA"


Nome: chaveta


Des.Nº ARN-008





Instituto Superior de Engenharia do Porto

Pos.	Quant.	NOME	Des. Nº	MATERIAL	DESCRIÇÃO	CÓDIGO
1	1	apoio prateleira inferior	ARN-005	aço		
2	10	conjunto aperto	ARN-019	VÁRIOS		









Projectou
A.G.P.

Escala:
1:3

Tol. Geral
p/265 médio

ISEP - INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

[cota] - Cota Auxiliar sota - Verificar Cota

Nome: conjunto aperto total

Quantidade: 2

Massa: 4522.54

Tratamentos:

Material: VÁRIOS


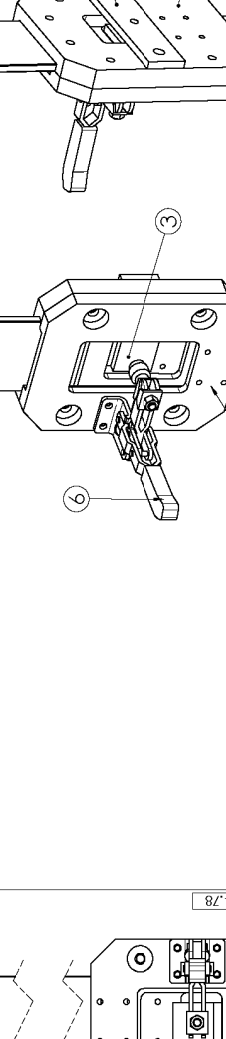
Des. Nº ARN-020

ANEXO 9

FERRAMENTA (GUILHOTINA)

PARA OS ENSAIOS *BLOCK SHEAR*

Proj.	Quant.	Nome	Des. N.º	MATERIAL	DESCRIÇÃO	CÓDIGO
1	1	peça 1	ARN-414	Aço	???????	
2	1	peça 2	ARN-413	Brd	???????	
3	1	proteção colado	ARN-422	PP	???????	
4	1	laminha 1	ARN-415	Aço 45	???????	
5	1	laminha 2	ARN-412	Aço	???????	
6	1	bolso clamp - 90019-1-0				
7	1	apoió bucha	ARN-416	Aço	???????	

Quantidade: 1

Massa: 2252.62

Tratamentos:

Material: VARIOS

Des. N.º ARN-016

Projectou
A.G.P.

Escala:
1:3

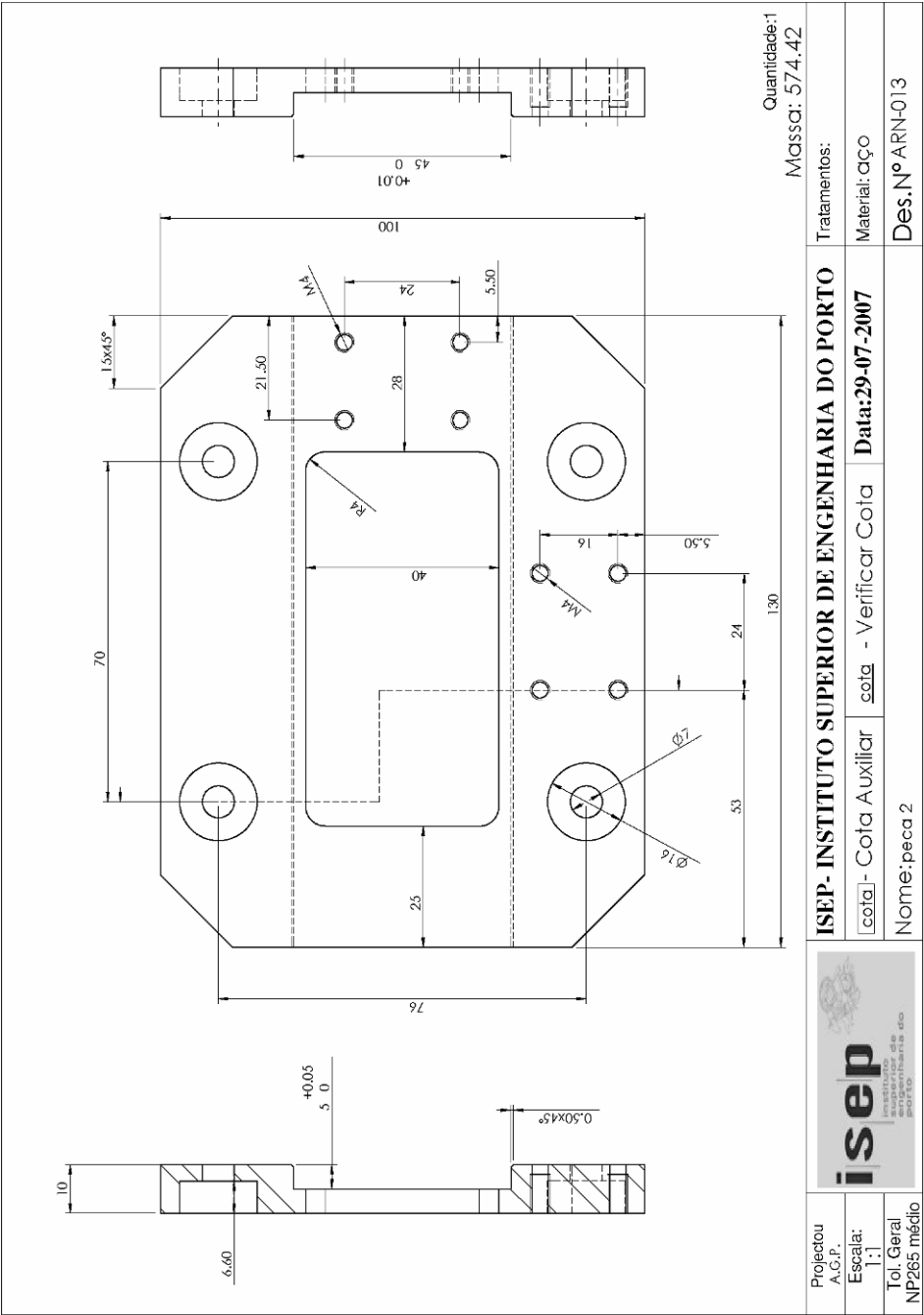
Tol. Geral
±0.265 mm

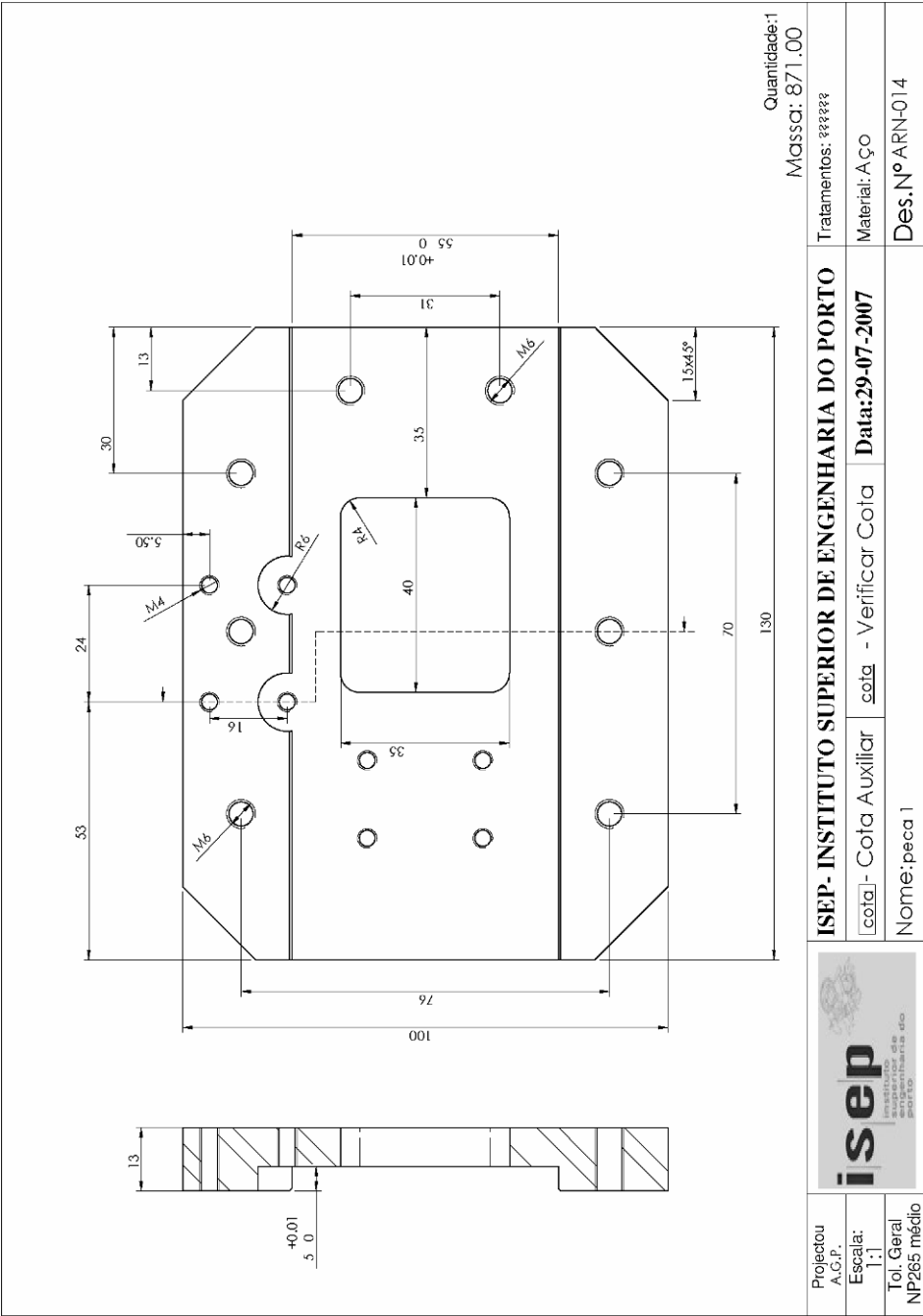
isep
Instituto Superior de Engenharia do Porto

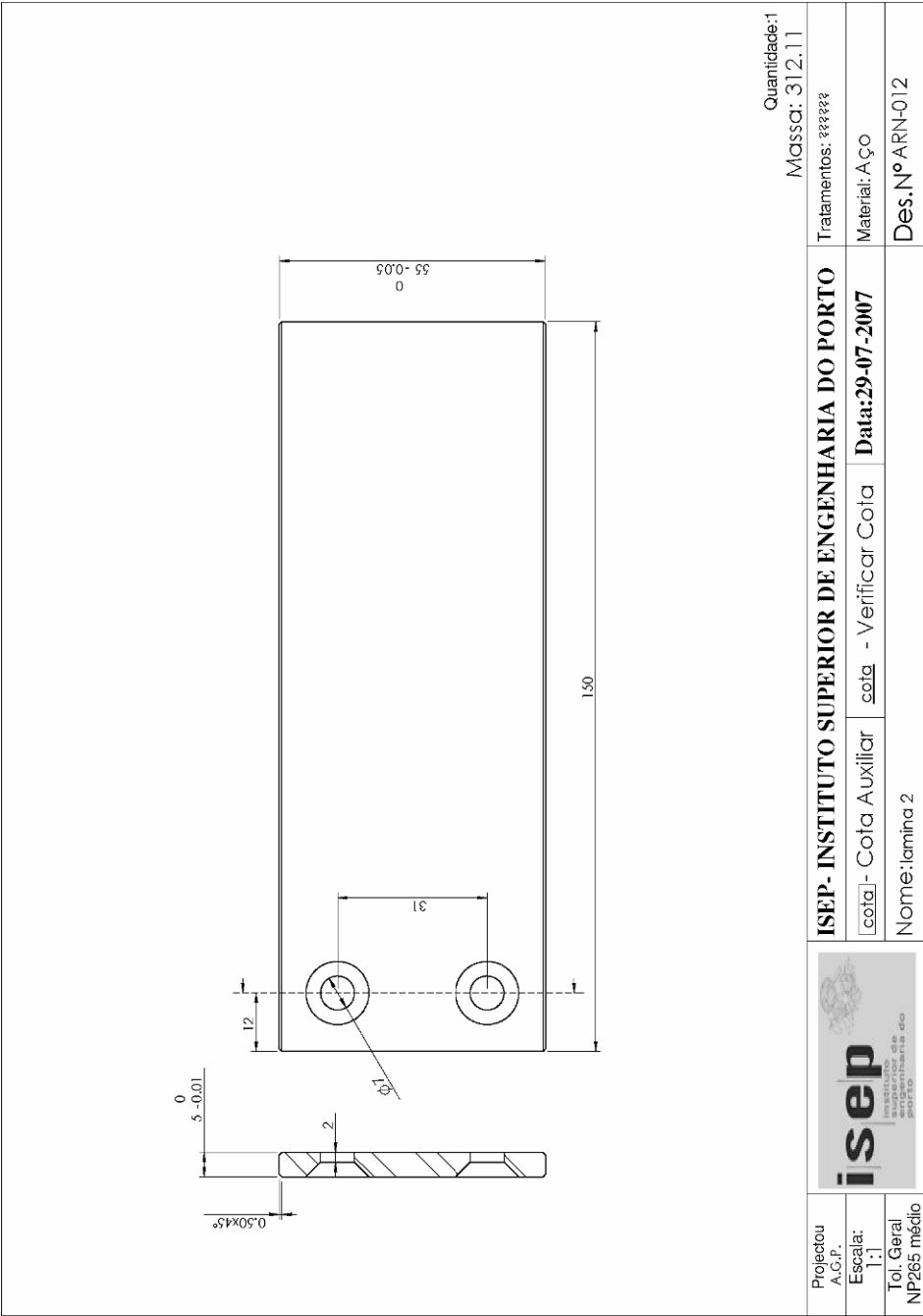
ISEP- INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

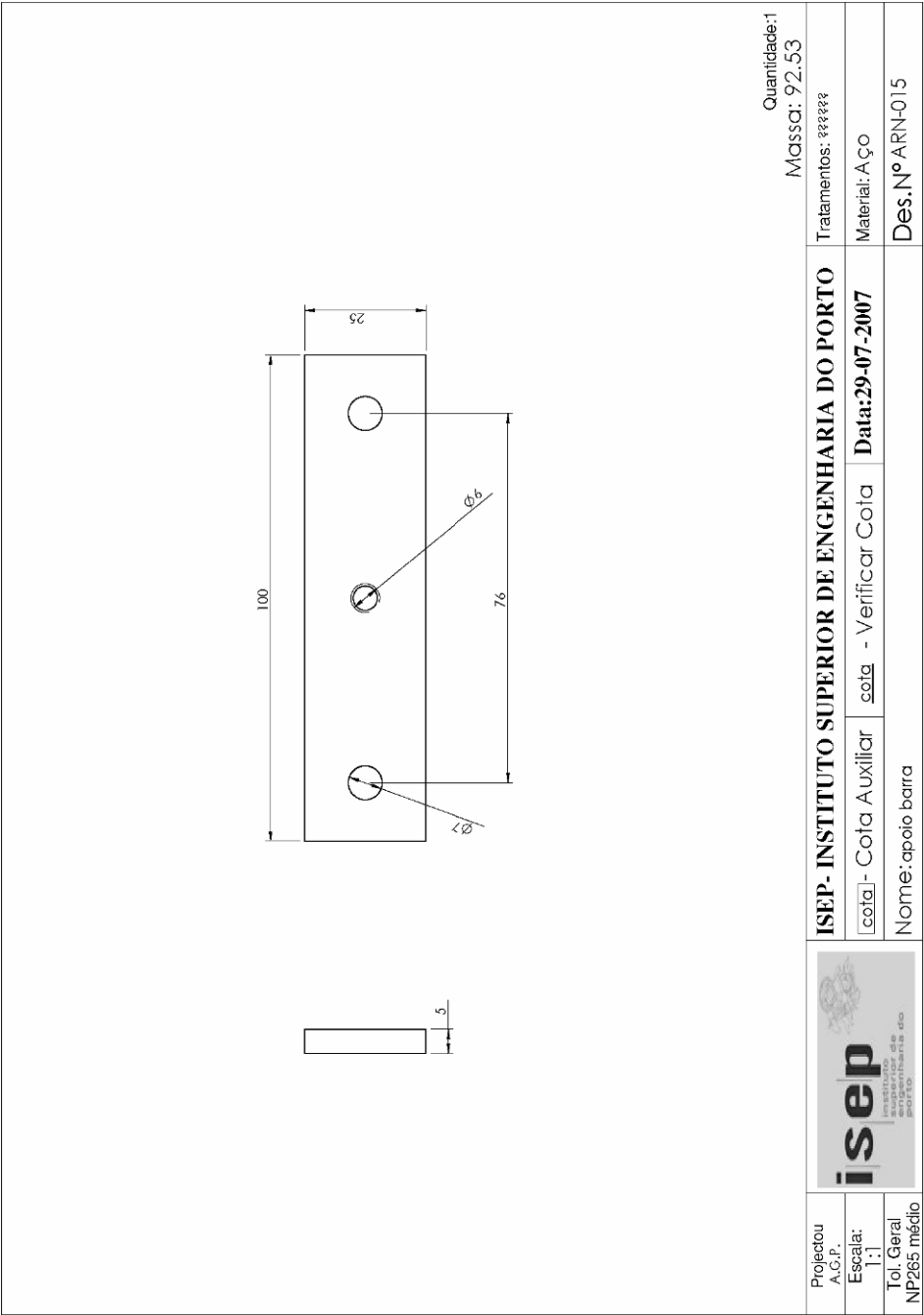
[cota] - Cota Auxiliar cota - Verificar Cota Data: 29-07-2007

Nome: conjunto corte





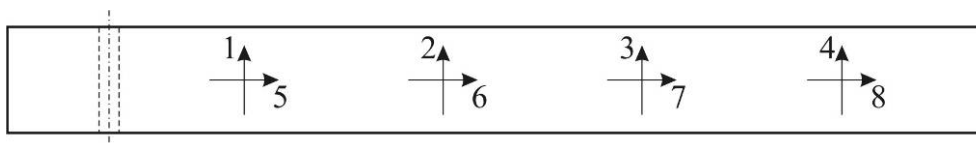




ANEXO 10

PROVETES DCB: PARÂMETROS DE RUGOSIDADE

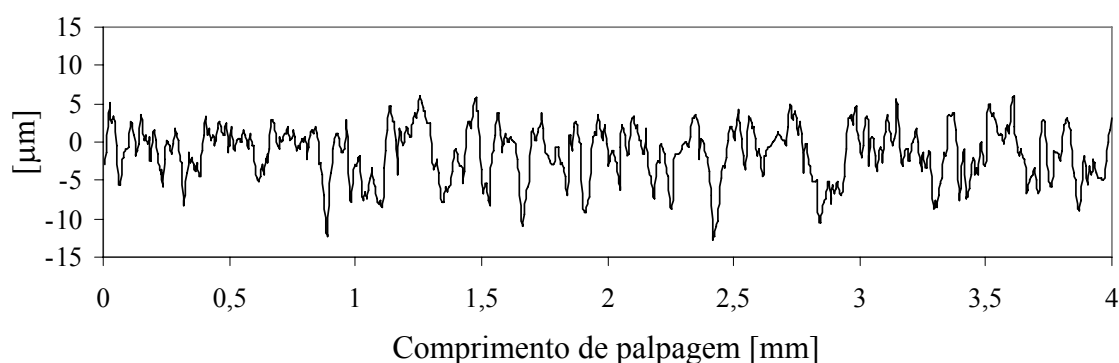
Parâmetros de rugosidade obtidos nas superfícies dos substratos utilizados no fabrico dos provetes DCB após granalhagem.



A figura anterior mostra as direções e as zonas em que foram realizadas as medições dos parâmetros de rugosidade, nas superfícies dos provetes DCB após granalhagem.

Provete: DCB1a										
Leitura nº	Rt	Rmax	Rz-D	Ra	Rq	Mr1	Rpk	Rk	Rvk	Mr2
1	19,38	19,38	16,35	2,77	3,46	7,20	1,88	8,70	4,35	85,80
2	15,91	15,17	13,73	2,24	2,78	6,30	1,41	7,67	3,31	89,60
3	18,86	18,79	15,65	2,58	3,30	9,30	3,20	8,15	4,01	87,20
4	19,90	18,26	15,97	2,67	3,32	11,20	2,93	8,22	3,02	86,70
MÉDIA=>	18,51	17,90	15,43	2,57	3,22	8,50	2,36	8,19	3,67	87,33
Leitura nº										
5	18,96	18,36	15,69	2,57	3,22	8,40	2,99	8,41	3,45	88,50
6	16,57	16,57	14,76	2,53	3,15	9,30	2,53	8,56	3,33	90,30
7	19,97	17,82	16,25	2,51	3,18	7,90	2,37	7,87	4,09	87,50
8	20,80	20,80	17,26	2,77	3,46	7,30	2,59	9,54	4,30	91,00
MÉDIA=>	19,08	18,39	15,99	2,60	3,25	8,23	2,62	8,60	3,79	89,33

Provete: DCB1b										
Leitura nº	Rt	Rmax	Rz-D	Ra	Rq	Mr1	Rpk	Rk	Rvk	Mr2
1	20,40	19,42	14,83	2,44	3,00	7,30	1,94	8,73	2,93	91,40
2	20,90	20,54	17,94	2,72	3,45	8,30	2,85	8,98	4,63	89,30
3	20,10	19,08	15,65	2,42	3,06	7,70	3,28	7,80	3,27	87,10
4	22,75	22,75	18,14	2,94	3,69	8,00	3,71	9,34	3,50	87,00
MÉDIA=>	21,04	20,45	16,64	2,63	3,30	7,83	2,95	8,71	3,58	88,70
Leitura nº										
5	22,87	20,80	17,75	2,60	3,35	10,60	3,55	7,83	4,14	87,50
6	22,81	22,61	18,29	2,79	3,61	10,10	3,51	8,23	5,02	86,10
7	22,30	21,81	18,38	2,73	3,52	13,00	3,79	7,73	4,15	86,40
8	23,98	22,63	18,14	2,86	3,55	7,80	2,76	9,40	3,68	88,70
MÉDIA=>	22,99	21,96	18,14	2,75	3,51	10,38	3,40	8,30	4,25	87,18



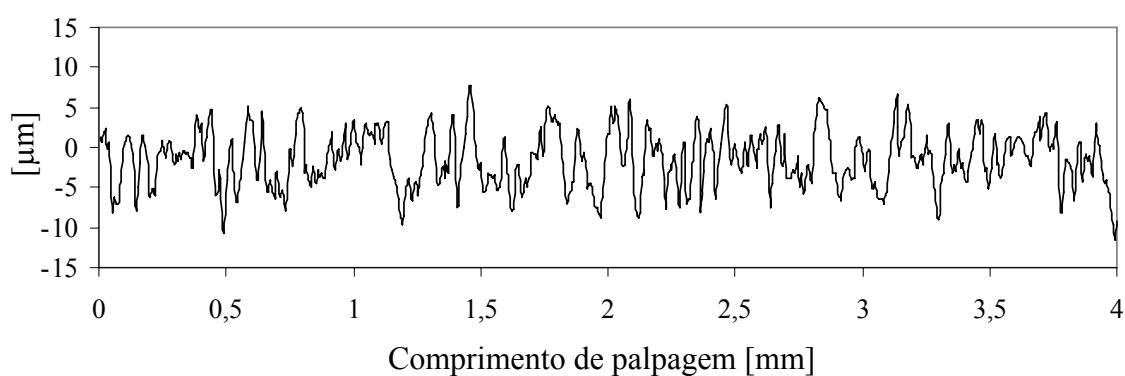
Perfil K obtido na leitura nº 1 do provete DCB1a.

Provete: DCB2a

Leitura nº	Rt	Rmax	Rz-D	Ra	Rq	Mr1	Rpk	Rk	Rvk	Mr2
1	19,98	16,94	15,55	2,4	3,01	10,3	2,87	7,84	3,01	89,8
2	16,35	15,94	14,89	2,42	3,04	8,1	2,2	7,73	3,56	86,4
3	20,85	19	16,77	2,74	3,4	7,5	2,34	8,46	3,93	86,7
4	19,65	17,22	14,6	2,31	2,86	7,2	2,66	8,01	2,65	91,2
MÉDIA=>	19,21	17,28	15,45	2,47	3,08	8,28	2,52	8,01	3,29	88,53
Leitura nº										
5	20,05	19,25	17,22	2,51	3,2	6,8	2,81	8,03	4,89	88,7
6	19,61	17,97	16,25	2,8	3,44	7,6	2,43	9,83	2,65	90,9
7	19,7	18,15	16,05	2,64	3,31	11,9	2,64	8,09	3,68	86,9
8	19,46	18,61	15,65	2,43	3,06	10,1	2,98	7,89	2,69	88,8
MÉDIA=>	19,71	18,50	16,29	2,60	3,25	9,10	2,72	8,46	3,48	88,83

Provete: DCB2b

Leitura nº	Rt	Rmax	Rz-D	Ra	Rq	Mr1	Rpk	Rk	Rvk	Mr2
1	23,46	23,46	17,35	2,79	3,53	11,6	2,99	8,89	4,26	89,5
2	19,53	18,2	15,96	2,35	2,98	8,7	2,82	7,91	3,62	90,4
3	19,88	19,88	16,79	2,63	3,34	8,9	2,37	8,46	4,55	88,5
4	17,81	17,81	15,46	2,46	3,06	7,7	2,93	8,56	2,95	91,4
MÉDIA=>	20,17	19,84	16,39	2,56	3,23	9,23	2,78	8,46	3,85	89,95
Leitura nº										
5	19,81	19,81	15,89	2,49	3,1	9	2,81	8,32	2,59	90,3
6	19,6	18,98	16,43	2,55	3,21	9	2,86	7,57	3,78	84,6
7	20,44	19,85	16,2	2,71	3,39	11,4	2,44	8,44	3,91	87,6
8	18,96	18,96	15,5	2,41	3,05	10,2	2,77	7,6	3,37	88
MÉDIA=>	19,70	19,40	16,01	2,54	3,19	9,90	2,72	7,98	3,41	87,63



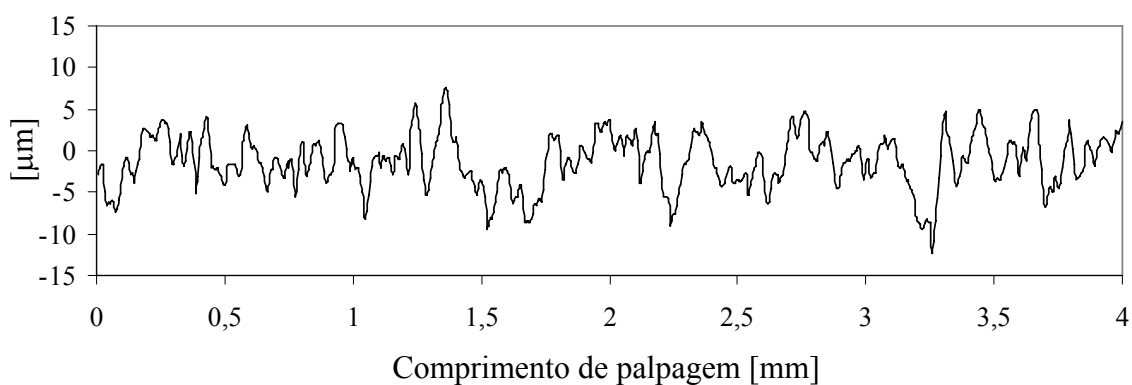
Perfil K obtido na leitura nº 6 do provete DCB2a.

Provete: DCB3a

Leitura n°	Rt	Rmax	Rz-D	Ra	Rq	Mr1	Rpk	Rk	Rvk	Mr2
1	22,17	21,19	17,42	2,72	3,49	9,9	3,09	7,74	4,67	83,5
2	21,06	19,57	16,09	2,7	3,31	6,7	2,48	9,06	3,33	89
3	20,92	20,82	17,96	2,73	3,42	7,1	2,29	8,5	4,35	85,9
4	19,96	19,58	18,06	2,75	3,42	8	2,68	9,22	4,19	91,1
MÉDIA=>	21,03	20,29	17,38	2,73	3,41	7,93	2,64	8,63	4,14	87,38
Leitura n°										
5	18,77	17,83	15,88	2,77	3,48	8,6	2,42	7,96	5,34	84,9
6	18,7	18,7	15,41	2,68	3,35	9,3	2,61	8,09	3,94	85,2
7	20,16	20,16	16,17	2,53	3,14	6,5	2,53	8,88	3,38	90,9
8	22,29	17,97	15,77	2,38	3,03	9	3,05	7,7	3,29	88,8
MÉDIA=>	19,98	18,67	15,81	2,59	3,25	8,35	2,65	8,16	3,99	87,45

Provete: DCB3b

Leitura n°	Rt	Rmax	Rz-D	Ra	Rq	Mr1	Rpk	Rk	Rvk	Mr2
1	21,19	21,19	16,55	2,55	3,19	9,6	2,33	8,45	3,64	89,7
2	22,26	21,04	16,94	2,74	3,39	9,9	3,02	9,43	2,35	91,5
3	19,58	19,58	15,97	2,42	3,04	8,5	3,02	8,6	2,73	91,9
4	22,48	22,14	17,09	2,85	3,48	5,2	2,76	9,26	3,77	87,9
MÉDIA=>	21,38	20,99	16,64	2,64	3,28	8,30	2,78	8,94	3,12	90,25
Leitura n°										
5	25,68	22,99	19,38	2,9	3,74	8,4	2,63	8,12	5,62	83,3
6	21,29	19,42	15,92	2,57	3,22	5,3	1,93	8,95	4,09	89,5
7	19,63	19,2	16,66	2,56	3,25	9,5	3,41	7,93	3,83	87,7
8	19,8	19,8	17,15	2,87	3,58	10,5	2,6	8,25	4,18	83,7
MÉDIA=>	21,60	20,35	17,28	2,73	3,45	8,43	2,64	8,31	4,43	86,05



Perfil K obtido na leitura nº 8 do provete DCB3a.